

10/552103

JC12 Rec'd PCT/US 03 OCT 2005

02SGL0226WOP

Schott Glas

Schmelzen und Läutern in Wannen mit gekühlten Wänden

5 Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Schmelzen und /oder Läutern, insbesondere in Schmelz- oder Läuteraggregaten mit gekühlten Wänden.

10 Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung mit verringertem Energieverbrauch beim Schmelzen und/oder Läutern von anorganischen Stoffen, vorzugsweise Gläsern, Glaskeramiken und Kristallen bereitzustellen. Bevorzugt soll 15 die Erfindung in einem Schmelz- oder Läuteraggregat mit gekühlten Wänden, wie zum Beispiel in einem Skulltiegel, oder einer konduktiv geheizten Wanne Anwendung finden.

20 Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden beschrieben, vor allem von Skulltiegeln, die zum Schmelzen von Gläsern mit Hilfe von Hochfrequenz dienen.

Unter einem Hochfrequenz beheizten Skulltiegel wird hier ein 25 Tiegel verstanden, der aus gekühlten Metallrohren gebildet wird und mit einer Hochfrequenzspule umgeben ist. Zwischen den Metallrohren befinden sich Spalten, wodurch eine direkte

Einkopplung der Hochfrequenzenergie in die Glasschmelze möglich ist.

5 Unter einer konduktiv beheizten Wanne oder einem konduktiv beheizten Tiegel wird hier eine Wanne oder ein Tiegel verstanden, bei welchem Wärmezufuhr zumindest zu einem Teil durch mittels Elektroden eingeleitete Gleich- oder Wechselströme erfolgt.

10 Das Schmelzen von Gläsern in einem Skulltiegel bringt, durch die Bildung einer Skullschicht aus arteigenem Material an den gekühlten Metallrohren, eine Menge an Vorteilen mit sich. In einem Skulltiegel können hochreine und/oder sehr aggressive 15 und/oder hochschmelzende Gläser geschmolzen und erschmolzen werden.

Hochschmelzende Gläser, die erst oberhalb 1600 bis 1700 °C schmelzen, können in einem Schmelzaggregate mit gekühlten 20 Wänden geschmolzen werden, da sich die Skullschicht aus arteigenem Material auch bei hohen Temperaturen ständig nachbildet und derart vor externen Verunreinigungen schützt.

Auch bei chemisch sehr aggressiven Gläsern bildet sich eine 25 Skullschicht aus arteigenem Material aus, die den Angriff der Glasschmelze auf die gekühlten Metallrohre verhindert.

Beim Schmelzen hochreiner Gläser verhindert die arteigene Skullschicht insbesondere auch, dass von der Glasschmelze 30 gelöstes Tiegelmaterial in die Glasschmelze gelangt. Da oxidierte Bestandteile der gekühlten Metallrohre, wie insbesondere Metallionen in sehr geringen Mengen durch die

Skullsicht hindurch diffundieren können, müssen bei extremen Reinheitsanforderungen spezielle Metallrohre verwendet werden, wie zum Beispiel Metallrohre aus Platinmetallen, Aluminiumrohre oder Kunststoff beschichtete Metallrohre.

5 Metallrohre.

Das Schmelzen in einem Schmelzaggreat mit gekühlten Wänden, wie zum Beispiel einem Skultiegel hat jedoch den Nachteil, dass das Verfahren sehr energieaufwendig ist, da zur Kühlung der Wände und/oder zur Erzeugung einer arteigenen 10 Skullschicht die Wände stark gekühlt werden müssen und somit der Glasschmelze sehr viel Energie entziehen.

Dabei ist der Temperaturunterschied zwischen der erhitzten 15 Schmelze und dem kühleren Wandbereich ein direktes Maß für der Energieverlust durch Wärmeabgabe. Bei höheren Schmelz- oder Läutertemperaturen wird dieser Temperaturunterschied mit erhöht und wird folglich auch der Energieverlust durch Wärmeabgabe gesteigert.

20 Da sowohl Hochfrequenzenergie als auch eingespeiste konduktive Ströme, beispielsweise gegenüber fossilen Brennstoffen, kostenintensive Energieträger sind, stehen die vorstehend erwähnten Schmelz- und Läuterverfahren im Ruf, teuer und energieaufwendig zu sein. Insbesondere eine 25 zusätzliche Temperaturerhöhung wurde analog zu konventionellen Wannen als direktes Maß für zusätzliche Kosten angesehen.

30 Bei den konventionellen Schmelzwannen wird versucht, die Wärmeableitung durch die Wände und den Boden, d.h. den

Energieverlust durch eine gute thermische Isolation der Schmelzwannen so gering wie möglich zu halten.

Der Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v ist vom Durchsatz abhängig. Gleiche Glasqualität vorausgesetzt, ist eine Durchsatzerhöhung meist mit einer Temperaturerhöhung verbunden.

Konventionelle Wannen mit Wänden aus metallischen oder keramischen Refraktärmaterialien können nur auf die für die Refraktärmaterialien zulässige Temperatur erhitzt werden, für die metallischen Refraktärmaterialien wie zum Beispiel Platinmetallen aber nicht höher als 1500 °C und beim Einsatz von keramischen Refraktärmaterialien nicht höher als 1600 °C, in Ausnahmefällen kurzfristig bis maximal 1700 °C.

Bei konventionellen Wannen wird somit die maximale Schmelztemperatur durch die eingesetzten Refraktärmaterialien bestimmt. Mit der maximalen Schmelztemperatur ist auch der maximale Durchsatz über die Refraktärmaterialien vorgegeben.

Weiterhin kann es bei den konventionellen Wannen Probleme geben, die für die Temperaturerhöhung nötige Energie in die Wanne einzubringen, da durch die höhere Brennertemperatur das Gewölbe stärker angegriffen wird und bei elektrischer Zusatzheizung die Elektroden stark angegriffen werden. Mit der Temperaturerhöhung ist auch eine Erhöhung der Konvektion der Glasschmelze in der Schmelzwanne verbunden, die ihrerseits einen erheblich höheren Wannenangriff zur Folge haben.

Ein erhöhter Wannenangriff verkürzt zum einen die Standzeit der Wanne und zum anderen bringt sie eine Verschlechterung der Glasqualität. Eine Erhöhung des Durchsatzes birgt bei konventionellen Wannen somit auch immer die Gefahr einer 5 verschlechterung der Glasqualität durch Schmelzrelikte. Bei einer gasbefeuerten Wanne bedeutet eine höhere Glastemperatur auch gleichzeitig eine höhere Oberofentemperatur. Damit verbunden ist eine höhere Erzeugung umweltschädlicher Stickoxide, NO_x , in der Atmosphäre. Viele Wannen fahren 10 bereits an den derzeit erlaubten Grenzwerten.

Eine Erhöhung des Durchsatzes durch Temperaturerhöhung sind somit bei den konventionellen Wannen sehr enge Grenzen gesetzt und ist aus energetischer Sicht nicht sinnvoll.

15 Beim Schmelzen in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden, wie z.B. einem Skulltiegel, ist bei gleicher Schmelztemperatur der Wärmeverlust pro Flächeneinheit sehr viel höher als der Energieverlust pro Flächeneinheit bei den 20 thermisch gut isolierten Wänden einer konventionellen Wanne.

Darüber hinaus steigt der Energieverlust bei Temperaturerhöhung beim Skulltiegel, wie vorstehend erläutert, stärker an als bei konventionellen Wannen. Dieser 25 deutlich höhere Energieverlust der Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden gegenüber den konventionellen Wannen ist der Grund für die geringe Verbreitung für das Schmelzen in Aggregaten mit gekühlten Wänden, wie z.B. dem Schmelzen in Skulltiegeln.

Das Skullsenschmelzverfahren wird z.B. trotz gravierender Vorteile gegenüber den konventionellen Wannen bisher nur dort eingesetzt, wo die konventionellen Schmelzverfahren versagen.

5 Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin ein Verfahren und eine Vorrichtung zu finden, bei dem einerseits die großen Vorteile eines Schmelzaggregates mit gekühlten Wänden erhalten bleiben, mit dem es aber andererseits möglich ist, den Energiebedarf pro Gewichtseinheit fertigen Schmelzguts, 10 der beim Schmelzen in Wannen mit gekühlten Wänden auftritt, deutlich herab zu senken.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß in höchst überraschender Weise mit einem Verfahren mit den Merkmalen eines Verfahrens 15 gemäß Anspruch 1, sowie mit einer Vorrichtung mit Merkmalen gemäß Anspruch 34 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

20 Es wurde in höchst überraschend Weise von den Erfindern herausgefunden, dass in einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden, zum Beispiel in einem Skulltiegel der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit geschmolzenem Glas E_{tot} deutlich verringert werden kann, wenn die Temperatur T der 25 Schmelze erhöht und die Aufenthaltszeit t der Schmelze im Schmelzaggregat V verkürzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Schmelzen anorganischer Materialien, vorzugsweise von Gläsern und Glaskeramiken in 30 einem Schmelzaggregat mit gekühlten Wänden sieht demgemäß vor, dass -dem Schmelzaggregat Schmelzgut zugeführt und durch Zuführung

von Heizenergie erhitzt wird, wobei

- die Temperatur T_{eff} , welche an späterer Stelle noch genauer beschrieben wird, bestimmt wird, bei der der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts bei angepasstem Durchsatz

5 minimal ist, und

- die Temperatur der Schmelze in dem Schmelzaggregate so gewählt ist, dass sie in einem Bereich von

$T_{eff} - 20\%$ bis $T_{eff} + 20\%$ liegt und

- der Durchsatz so gewählt wird, dass er an die erforderliche
10 Verweilzeit angepasst ist.

Entsprechend zum erfindungsgemäßen Verfahren umfasst eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Schmelzen anorganischer

15 Materialien, vorzugsweise von Gläsern und Glaskeramiken, mit welcher insbesondere auch das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann,

- ein Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden,

- eine Einrichtung zur Zuführung von Schmelzgut,

20 - eine Einrichtung zur direkten Beheizung einer Schmelze,

- eine Einrichtung zur Einstellung einer Temperatur, die zumindest $T_{eff} - 20\%$ bis $T_{eff} + 20\%$ in zumindest einem Bereich der Schmelze beträgt, wobei die Temperatur T_{eff} gegeben ist durch die Temperatur, bei welcher der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts bei an die zu gegebener
25 Temperatur erforderliche Verweilzeit angepasstem Durchsatz minimal ist, und

- eine Einrichtung zur Anpassung des relativen Durchsatzes von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit in der Schmelze.

30

Die Erfinder haben experimentell gefunden, dass der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} mit steigender Temperatur zunächst abnimmt und durch ein Minimum geht, um

bei noch höheren Temperaturen wieder anzusteigen. Die Temperatur, bei der der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} sein Minimum aufweist, wird im folgenden mit T_{eff} bezeichnet.

5

Bei der Temperatur T_{eff} gilt

$$(1) \quad \left. \frac{dE_{\text{tot}}}{dT} \right|_{T=T_{\text{eff}}} = 0 = \left. \frac{dE_N}{dT} \right|_{T=T_{\text{eff}}} + \left. \frac{dE_v}{dT} \right|_{T=T_{\text{eff}}}$$

10 gesetzt.

Die Bestimmung von T_{eff} kann beispielsweise aus experimentellen Werten ermittelt werden, wie etwa anhand der Beispiele weiter unten erläutert ist.

15

Dabei steht E_{tot} für den gesamten Energieverbrauch pro Gewichtseinheit geschmolzenes Glas und setzt sich zusammen aus der Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N und dem Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v .

20

Anstelle von T_{eff} kann in erster Näherung auch die Temperatur ermittelt werden, bei der die Energieverlust pro Gewichtseinheit auf den Wert der Nutzwärme pro Gewichtseinheit abgefallen ist. Dementsprechend wird dazu die Temperatur ermittelt, bei der gilt:

$$(2) \quad E_v = E_N$$

30

Vorzugsweise wird außerdem der Schmelze Wärmeenergie direkt zugeführt, beziehungsweise direkt in der Schmelze Energie in Wärmeenergie umgewandelt. Dies kann beispielsweise mittels entsprechender Einrichtungen durch direkte konduktive

Beheizung und/oder durch direkte induktive Beheizung erfolgen.

Die in der Schmelze ablaufenden Prozesse sind von der 5 absoluten Temperatur abhängig. Dementsprechend ist der Bereich $T_{eff} - 20\%$ bis $T_{eff} + 20\%$ insbesondere auf die absolute Temperatur bezogen.

Als relativer Durchsatz wird hier der Durchsatz D 10 [Masse/Zeiteinheit] bezogen auf die Schmelzenmenge $V * \rho$ im Schmelzaggregate verstanden, wobei V das Volumen und ρ die Dichte der Schmelze bezeichnen. Für den relativen Durchsatz D_{rel} folgt damit:

15 (3) $D_{rel} = D / (V * \rho) = 1/t.$

Dabei bezeichnet t die mittlere Verweilzeit.

Der relative Durchsatz hat damit die Dimension einer 20 reziproken Zeit.

Die erforderliche Verweilzeit wird durch das mit dem 25 Verfahren zu erreichende Ergebnis bestimmt. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird mit dem Verfahren Gemenge eingeschmolzen so dass hier die erforderliche Verweilzeit dementsprechend die Einschmelzzeit umfasst.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird mit dem Verfahren 30 Schmelzgut geläutert, so dass die erforderliche Verweilzeit die für das Läutern notwendige Zeit umfasst. Auch kann in einem Aggregat mit gekühlten Wänden sowohl eingeschmolzen, als auch geläutert werden. Dabei umfasst entsprechend die

erforderliche Verweilzeit die für das Einschmelzen und Läutern notwendige Zeit. Unter der erforderlichen Verweilzeit wird außerdem die mittlere Verweilzeit des Schmelzguts im Schmelzaggregate verstanden.

5

Der Bereich von $T_{eff} - 20\%$ bis $T_{eff} + 20\%$ erweist sich als besonders günstig für den Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts.

10 Bei sehr hohen Durchsätzen bzw. sehr kurzen Aufenthaltszeiten der Schmelze im Schmelzaggregate spielen nicht nur die physikalischen Prozesse, wie beispielsweise die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen bei der Läuterung eine Rolle, sondern auch die chemischen Reaktionen, insbesondere die Kinetik, mit der sich die thermodynamischen Gleichgewichte in der Schmelze einstellen. Durch die Temperaturerhöhung der Glasschmelze wird neben den physikalischen Prozessen, zum Beispiel der Blasenaufstiegsgeschwindigkeit, auch die Kinetik der Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichte, beispielsweise durch die höhere Diffusionsgeschwindigkeit der Gase zu den Läuterblasen erhöht. Die Beschleunigung der Kinetik erlaubt bei hohen Temperaturen eine ausreichend hohe Durchsatzsteigerung, so dass der erhöhte Energieverlust pro Gewichtseinheit bei höheren Temperaturen durch die angepasste Durchsatzsteigerung mehr als ausgeglichen wird. Dazu ist ein Heizverfahren erforderlich, welches der Schmelze ausreichend Heizenergie zuführen kann, um zumindest einen Bereich der Schmelze trotz der Kühlung der Wände auf die vorgesehene Temperatur bringen zu können.

15

20

25

30

Im folgenden wird das Verfahren anhand einer etwas vereinfachenden Betrachtung näher erläutert. Zur Verdeutlichung sind zu einigen Größen dabei in eckigen Klammern Einheiten angegeben, wobei beispielhaft für das Gewicht die Einheit Kilogramm [kg], für die Zeit die Einheit Stunden [h], für die Leistung die Einheit Kilowatt [kW] und für die Energie Kilowattstunden [kWh] gewählt wurden.

5

Die Erfinder fanden heraus, dass bei korrekter und erweiterter Betrachtung eine energiesparende Schmelze in Aggregaten mit gekühlten Wänden möglich ist, wenn beim Schmelzen von Gläsern zwischen Nutzwärme einerseits und Energieverlust andererseits unterschieden wird.

10

Der gesamte Energieverbrauch pro Gewichtseinheit geschmolzenes Glas E_{tot} setzt sich zusammen aus der Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N und dem Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v .

$$(4) \quad E_{tot} = E_N + E_v$$

20

Als Nutzwärme pro Gewichtseinheit, E_N , wird die Wärmemenge pro Gewichtseinheit geschmolzenem Glas bezeichnet, die einem Glasgemenge und/oder Scherben zum Aufheizen und Aufschmelzen zugeführt werden muss.

25

Die Nutzwärme pro Gewichtseinheit umfasst:

- die Wärmemenge pro Gewichtseinheit zum Aufheizen des Gemenges und/oder der Scherben: $E_{N1} = c_{p1} * \Delta T_1$, wobei ΔT_1 die Temperaturdifferenz zwischen der Ausgangstemperatur bis zur Schmelz- oder Übergangstemperatur bezeichnet,

30

- die latente Wärme pro Gewichtseinheit: $E_{N2} = \Delta H$, sowie

- die Wärmemenge pro Gewichtseinheit zum Aufheizen der Glasschmelze auf die gewünschte Prozeßtemperatur: $E_{N3} = c_{p2} *$

ΔT_2 . Dabei bezeichnet ΔT_2 die Temperaturdifferenz von der Schmelz- oder Übergangstemperatur bis zur gewählten Prozeßtemperatur, die erfahrungsgemäß in zumindest einem Bereich der Schmelze in einem Bereich von $T_{eff} - 20\%$ bis $T_{eff} + 20\%$ liegt.

Die latente Wärme ΔH umfaßt die Reaktions- und/oder Phasenübergangswärme beim Aufschmelzen oder beim Glasübergang des Schmelzguts, welches beispielsweise in Form von Gemenge und/oder Scherben zugegeben wird.

Für eine erste Näherung kann die spezifische Wärmekapazität des Schmelzguts unterhalb der Schmelz- oder Übergangstemperatur c_{p1} und die spezifische Wärmekapazität des Schmelzguts oberhalb der Schmelz- oder Übergangstemperatur, c_{p2} gleichgesetzt werden, so daß gilt:

$$(5) \quad c_{p1} = c_{p2} = c_p$$

Für E_N ergibt sich dann:

$$(6) \quad E_N = c_p * \Delta T + \Delta H, \text{ mit } \Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2.$$

Die Nutzwärme, insbesondere die benötigte Nutzwärme für das Läutern, ist somit direkt proportional zum Durchsatz und der Schmelztemperatur. Die Nutzwärme pro kg geschmolzenes Glas E_N ist unabhängig von der Schmelzzeit und dem Schmelzverfahren.

Vom Schmelzverfahren abhängig ist dagegen der Energieverlust.

Ein Energieverlust findet vor allem statt durch:

- die Wärmeabstrahlung an der Glasoberfläche

- die Wärmeableitung durch die Wände und den Boden des Schmelzgefäßes, und
- die Wärmeableitung der heißen Gase bei vorhandener Gas- oder Ölbeheizung.

5

In der vereinfachten Betrachtung wird unter anderem der Beitrag der Wärmeabstrahlung zum Energieverlust nicht berücksichtigt.

10 Der Energieverlust pro Zeit gibt an, welche Wärmemenge pro Zeiteinheit kWh/h verloren geht. Beim Energieverlust pro Zeit handelt es sich somit um eine Energieverlustleistung $kWh/h = kW$.

15 Der Energieverlust pro Gewichtseinheit gibt unter Berücksichtigung des Durchsatzes an, welche Wärmemenge pro Gewichtseinheit E_v verloren geht.

20 Der Energieverlust, bzw. der Energieverlust pro Gewichtseinheit sind vom jeweiligen Schmelzagggregat abhängig.

Der Energieverlust durch die Abstrahlung aus der Glasoberfläche hängt zum einen davon ab, ob die Oberfläche frei ist, oder ob die Oberfläche durch einen Gemeneteppeich oder Blasenteppich abgedeckt ist. Die Wärmeabstrahlung an der Glasoberfläche wird deutlich geringer, wenn die Oberfläche der Glasschmelze mit einem Gemeneteppeich oder Blasenteppich abgedeckt ist. Zum anderen wird die von der Glasoberfläche abgestrahlte Wärme von dem Gewölbe der Schmelzwannen wieder reflektiert. Der Wärmeverlust durch die Oberfläche entsteht durch den Wärmeverlust durch die Wand des Gewölbes.

Bei konventionellen Wannen und bei Schmelzaggrenaten mit gekühlten Wänden und einer Hochfrequenz- oder konduktiven Beheizung ist der Energieverlust pro Flächeneinheit durch die Wärmeabstrahlung an der Oberfläche bei gleicher Temperatur und Oberflächenabdeckung im wesentlichen gleich.

5

Bei Gas- oder Ölbefeuerung kommt bei konventionellen Wannen noch der Wärmeverlust durch das heiße ausströmende Gas hinzu.

10 Im Gegensatz zu den konventionellen Wannen, bei denen die obere Schmelztemperatur durch den Wannenangriff begrenzt wird, ist beim Schmelzen in Schmelzaggrenaten mit gekühlten Wände die Schmelztemperatur durch den Wannenangriff im wesentlichen nicht eingeschränkt.

15

Die Erfinder fanden überraschend heraus, dass bei einem Schmelzaggrenat mit gekühlten Wänden wie zum Beispiel einem Skultiegel, entgegen der bestehenden Meinung, bei Erhöhung der Schmelztemperatur trotz dem erhöhten Energieverlust durch die Wand und den Boden und der höheren Nutzenergie zum Aufheizen der Schmelze der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit abgesenkt werden kann, wenn die Aufenthaltszeit der Schmelze im Schmelzaggrenat entsprechend der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit verkürzt wird.

20

Der Energieverlust durch die Wand und den Boden ist abhängig von dem Wärmedurchgang k [$\text{kW}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$], der Temperatur der Schmelze [T] und der gekühlten Wandfläche F [cm^2] des Schmelzaggrenates.

25

Bei den Schmelzaggrenaten ändert sich das Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis der Schmelze mit ihrem Volumen. Dieses

Verhältnis wird im folgenden mit F_0 bezeichnet, wobei die maßgebliche Oberfläche im wesentlichen die Oberfläche der Schmelze darstellt, welche in Kontakt mit den gekühlten Wänden des Schmelzverlusts ist.

5

$$(7) \quad F_0 = F / V \quad [1/m]$$

Anstelle der Fläche F kann somit auch der Flächen/Volumen-Faktor F_0 mal dem Schmelzvolumen V eingesetzt werden.

10

Für den Energieverlust durch die Wände, E_v , kann vereinfacht angesetzt werden

$$(8) \quad \text{Energieverlust} = k * T * F = k * T * F_0 * V$$

15

Der Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v ist bei einem vorgegebenen Schmelzvolumen zusätzlich abhängig vom Durchsatz D (kg/h), so dass sich für E_v ergibt:

20

$$(9) \quad E_v = k * T * F * 1/D \quad [\text{kWh/kg}] \quad \text{oder}$$

$$(10) \quad E_v = k * T * F_0 * V * 1/D \quad [\text{kWh/kg}]$$

25

Der Durchsatz D der Schmelze, beziehungsweise der relative Durchsatz D_{rel} wird durch die Aufenthaltszeit t der Schmelze im Volumen V des Schmelzverlusts bestimmt.

$$(11) \quad D = V * \rho / t \quad (\text{kg/h}); \quad D_{rel} = V * \rho / t * (V * \rho) = 1/t$$

$$(12) \quad 1/D = t / (V * \rho); \quad 1/D_{rel} = t$$

Daraus ergibt sich für E_v :

30

$$(13) \quad E_v = k * T * F * 1/V * 1/\rho * t \quad [\text{kWh/kg}], \quad \text{oder unter Verwendung von Gleichung (5):}$$

$$(14) \quad E_v = k * T * F_0 * v * 1/V * 1/\rho * t, \text{ beziehungsweise:}$$

$$(15) \quad E_v = k * T * F_0 * 1/\rho * t \quad [\text{kWh/kg}])$$

5 Die erforderliche Verweilzeit τ der Schmelze im
 Schmelzaggregate V ist abhängig von der jeweiligen
 Reaktionsgeschwindigkeit zum Beispiel der
 Auflösungsgeschwindigkeit des Gemenges oder der
 Aufstiegsgeschwindigkeit der Läuterblasen. Für τ kann
 10 vereinfachend mit einer Konstanten E, die einer
 charakteristischen Aktivierungstemperatur entspricht,
 angesetzt werden:

$$(16) \quad \tau = \tau_0 * e^{-E/T}$$

15 Dabei bezeichnet τ_0 die erforderliche Verweilzeit bei einer
 Referenztemperatur T_0 . Hieraus ergibt sich E_v , wenn die
 erforderliche Verweilzeit τ an die mittlere Verweilzeit t ,
 beziehungsweise den relativen Durchsatz $D_{\text{rel}}=1/t$ angepaßt
 20 wird, so daß dementsprechend $t=\tau$ gilt, zu:

$$(17) \quad E_v = k * T * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * e^{-E/T}$$

Der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} des Schmelzguts
 25 ist zunächst abhängig von der Verweilzeit des Schmelzguts im
 Schmelzaggregate. Weiterhin ist die erforderliche Verweilzeit
 temperaturabhängig. So verläuft beispielsweise das Läutern
 bei hohen Temperaturen schneller und die Verweilzeit, die
 erforderlich ist, um das gewünschte Ergebnis, etwa eine
 30 geläuterte Schmelze zu erhalten, wird verkürzt.

Die Erfinder haben überraschend erkannt, dass die Erhöhung der Schmelztemperatur und die damit verbundene schnellere Reaktionsgeschwindigkeit in der Schmelze einen mit steigender Temperatur sinkenden Energiebeitrag E_{tot} ergibt, obwohl mehr Energie zur Kühlung der Wände des Schmelzaggregates und zum Aufheizen der Schmelze eingesetzt werden muss.

Die Änderung des Energieverbrauchs pro Gewichtseinheit E_{tot} mit der Temperatur ist gleich der Änderung der Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_n mit der Temperatur plus der Änderung des Energieverlustes pro Gewichtseinheit E_v mit der Temperatur.

$$(18) \frac{dE_{tot}}{dT} = \frac{dE_n}{dT} + \frac{dE_v}{dT}$$

Die Änderung der Nutzwärme pro Gewichtseinheit mit der Temperatur dE_n/dT ist für das Aufheizen der Schmelze konstant und definitionsgemäß gleich c_p .

Die Nutzwärme pro Gewichtseinheit steigt mit der Temperatur linear an:

$$(19) E_n = c_p * \Delta T + \Delta H$$

$$(20) \frac{dE_n}{dT} = c_p \text{ (kWh / kg*K) }$$

Das bedeutet, dass zum Erreichen einer höheren Temperatur mehr Nutzwärme pro Gewichtseinheit zum Aufheizen der Schmelze erforderlich ist.

Für die Temperaturabhängigkeit des Energieverlustes pro Gewichtseinheit gilt:

$$(21) E_v = k * T * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * e^{+E/T}$$

$$(22) dE_v/dT = d(k*T)/dT * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * e^{+E/T} + \\ k * T * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * d(e^{+E/T})/dT.$$

5

Die Erfinder haben überraschend gefunden, dass der Wärmedurchgang k zwischen 1700 °C und 2400 °C bei vorhandensein einer Skulenschicht nur linear ansteigt und somit $d(k*T)/dT$ gleich k ist. Somit ergibt sich für dE_v/dT :

10

$$(23) dE_v/dT = k * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * e^{+E/T} + k * T * F_0 * 1/\rho * \tau_0 * (-E/T^2) * e^{+E/T}$$

Weiterhin haben die Erfinder experimentell herausgefunden, dass dE_v/dT mit steigender Temperatur abnimmt.

15

Die Ursache hierfür ist die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur und damit verbunden die starke Abnahme der benötigten, beziehungsweise erforderlichen Verweilzeit τ der Schmelze im Schmelzaggregate.

20

Der Anstieg von E_N mit der Temperatur und die Abnahme von E_v mit der Temperatur führen dazu, dass bei einer Temperatur T_{eff} ein Optimum erreicht wird, bei welchem der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} minimal wird.

25

$$T=T_{eff}$$

$$T=T_{eff}$$

$$T=T_{eff}$$

Die Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze umfasst gemäß einer Ausführungsform der Erfindung gekühlte Elektroden. Durch den Einsatz derartiger gekühlter Elektroden kann die Schmelze auf hohe Temperaturen aufgeheizt werden, welche auch die Anwendungsgrenztemperaturen der geeigneten Elektrodenmaterialien überschreiten, so dass eine für einen

niedrigen Energieverbrauch günstige Temperatur eingestellt werden kann. Solche Elektroden und Schmelzaggregate zur direkten konduktiven Beheizung von Schmelzen werden auch in den beiden früheren deutschen Anmeldungen mit den

5 Anmeldenummern 102 56 657.7 und 102 56 594.5 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt diesbezüglich vollumfänglich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gemacht wird.

Die vorzugsweise großflächigen Elektroden können mit Vorteil
10 in Aussparungen gekühlter Wände des Aggregats eingesetzt
sein.

Die Schmelze kann mit Hilfe der gekühlten Elektroden mit Wechselstrom von 50 Hz bis 50 kHz vorzugsweise von 2 kHz bis
15 10 kHz beheizt werden. Die Elektrodenflächen können vorteilhaft so groß dimensioniert werden, dass die Stromdichte zur Beheizung der Schmelze an keiner Stelle der Elektroden mehr als 5 A/cm^2 aufweist. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung dieser Ausführungsform weisen die Elektroden mindestens einen, vorzugsweise zwei Kühlkreise über die deren
20 Kühlung geregelt werden kann. Als Kühlmedium können vorzugsweise Luft und Wasser dienen.

Ein Schmelzaggregate mit konduktiver Beheizung,
25 beziehungsweise eine Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit konduktiver Beheizung sind auch noch für Schmelzen geeignet, deren elektrische Leitfähigkeit kleiner als $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist, beispielsweise für Schmelzen mit einer elektrischen Leitfähigkeit im Bereich von $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
30 beziehungsweise vorzugsweise von $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bis $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

Um Schmelzen in Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden auf Temperaturen über 1600°C bis hin zu T_{eff} aufheizen zu können,

ist es nötig, dass die gekühlten Elektroden direkt in die gekühlten Wände des Schmelzaggregates eingebaut werden.

Erfindungsgemäß enthalten die großflächigen Elektroden, die 5 ein Bestandteil der gekühlten Wände sind, mindestens ein regelbares Kühlssystem. Vorzugsweise enthalten die Elektroden ein doppeltes regelbares Kühlssystem z.B. eins für eine Gaskühlung und eins für eine Flüssigkeitskühlung.

Die großflächigen gekühlten Elektroden können sowohl in die 10 Wände von Skultiegeln als auch in gekühlte keramische Wände eingebaut werden.

Es hat sich gezeigt, dass auch bei den erfundungsgemäßen Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden, die direkt konduktiv 15 mit Wechselstrom beheizt werden, bei Erhöhung der Schmelztemperatur der Anstieg des Energieeintrages durch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit größer ist, als der Anstieg des Wärmeverlustes durch die gekühlten Wände und die Erhöhung der Nutzwärme zu Erhöhung der Schmelztemperatur.

20 Die Einrichtung zur Hochfrequenzbeheizung der Schmelze in einem Schmelzaggreat mit gekühlten Wänden umfasst gemäß einer Ausführungsform der Erfindung einen Skultiegel, der mit einer Hochfrequenzspule umgeben ist. Der Skultiegel wird 25 aus gekühlten Metallrohren gebildet. Zwischen den Metallrohren befinden sich Spalten, wodurch eine direkte Einkopplung der Hochfrequenz in die Glasschmelze möglich ist.

Mit Hochfrequenz beheizte Skultiegel sind beispielsweise in 30 den Patentschriften DE 199 39 781, DE 199 39 772, DE 100 02 019, DE 199 39 779, DE 100 41 757 oder DE 199 39 780 beschrieben, deren Inhalt diesbezüglich durch Bezugnahme

vollständig in die vorliegende Beschreibung mit aufgenommen und zu deren Gegenstand gemacht wird.

Das Verfahren wird ferner besonders bevorzugt als
5 kontinuierliches Verfahren durchgeführt, wobei der Schmelze mittels entsprechender Einrichtungen kontinuierlich Schmelzgut zugeführt und entnommen wird. Das zugeführte Schmelzgut kann dabei sowohl in fester Form als Gemenge, als auch bereits als Schmelze zugeführt werden. Die Entnahme von
10 Schmelzgut erfolgt vorzugsweise in geschmolzener Form.

Die Erfinder haben erkannt, dass sich die Nachteile, die bei der Temperaturerhöhung bei konventionellen Wannen aufgrund des chemischen Angriffs des Wannenmaterials auftreten, beim
15 Schmelzen in Aggregaten mit gekühlten Wänden vermeiden lassen. Die Wände des Schmelzaggregats müssen soweit abgekühlt werden können, dass keine Korrosion der Wände mehr erfolgt, auch bei sehr hoher Konvektion der Glasschmelze.

20 Beim Schmelzen in einem Schmelzaggreat mit gekühlten Wänden sind dann der Temperaturerhöhung in bezug auf die Wände kaum Grenzen gesetzt.

Die Erfinder haben weiterhin erkannt, dass es sich,
25 bei Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden lohnt, die Schmelze nicht nur auf die Temperatur T_{kon} , die für den Einschmelz- oder Läuterprozess gerade nötig ist, zu erhitzen, sondern auf eine deutlich höhere Temperatur, und den Durchsatz entsprechend der kürzeren erforderlichen
30 Verweilzeit zu erhöhen. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist dabei vorgesehen, zumindest ein Bereich der Schmelze auf mehr als $1700^{\circ} C$ zu erhitzen.

Obwohl der Energieverlust bei einem Tiegel mit gekühlten Wänden, wie beispielsweise bei einem Skulltiegel bei Temperaturerhöhung ansteigt, wurde überraschenderweise gefunden, dass dieser Anstieg bei Erhöhung der Schmelztemperaturen langsamer ist, als der Anstieg der Energie-, beziehungsweise Leistungseinsparung durch Durchsatzerhöhung.

Die chemischen Reaktionen und die physikalischen Prozesse beim Einschmelzen und Läutern weisen vielfach eine exponentielle Abhängigkeit der Prozessgeschwindigkeit von der Temperatur auf, während die Temperaturabhängigkeit der Wärmeabfuhr durch die gekühlten Wände im wesentlichen nur von der Wandoberfläche des Schmelzsenschmelzaggregates und der Temperaturdifferenz abhängen und mit steigender Temperatur überraschenderweise vergleichsweise langsam anwachsen.

Die Erfinder haben erkannt, dass durch die Temperaturerhöhung der Schmelze über T_{kon} hinaus die physikalischen Prozesse und chemische Reaktionen im Schmelzaggregate so stark beschleunigt werden, dass es möglich ist, den Durchsatz pro Volumeneinheit in einem Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden so weit zu erhöhen, dass mit Zunahme der Schmelztemperatur T eine Abnahme des Energieverlustes pro Gewichtseinheit E_v erfolgt, das heißt, dass der Energiegewinn bzw. die Verringerung des Energieverlusts durch die Durchsatzsteigerung deutlich größer ist, als der zusätzlichen Energieverbrauch, der für die Temperaturerhöhung der Schmelze und das Halten der Schmelze im Schmelzaggregate bei der höheren Temperatur benötigt wird.

Durch die Erhöhung des Durchsatzes mit steigender Temperatur, über T_{kon} hinaus, nimmt der Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v stetig bis zur Temperatur T_{eff} ab.

5 Der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} , also die Summe aus Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v insbesondere durch die Wände und den Boden und der Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N zum Aufheizen der Schmelze durchläuft, wie oben bereits erläutert, ein Minimum bei T_{eff} , sofern der Durchsatz an die erforderliche Verweilzeit t angepasst wird.

10 Wird das Minimum zu höheren Temperaturen hin überschritten, so steigt der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} als Funktion der Temperatur jedoch nur sehr langsam wieder an, während unterhalb des Minimums bei niedrigeren Temperaturen 15 ein starker Abfall von E_{tot} zu T_{eff} hin als Funktion der Temperatur erfolgt.

20 Dementsprechend ist der Effekt der Energieeinsparung mit steigender Temperatur im Bereich unterhalb von T_{eff} sehr groß.

Auch oberhalb von T_{eff} kann ein Betrieb eines Aggregates vorteilhaft sein, etwa, um bei, aufgrund des langsamen Anstiegs des Energieverbrauchs in diesem Bereich nur 25 geringfügig erhöhten Energiekosten sehr schnell mit hohem Durchsatz arbeiten zu können. Allerdings ist hierbei auch der apparative Aufwand größer. Daher wird ein Betrieb bei einer Temperatur unterhalb oder bis zu T_{eff} , also in einem Bereich von $T_{eff} - 20\%$ bis T_{eff} bevorzugt. Auch kann es sein, dass die 30 angestrebte Temperatur T_{eff} nicht erreicht werden kann. Dies hängt unter anderem von der Zusammensetzung der Schmelze ab. Wenn die Schmelze Bestandteile enthält, die unterhalb von T_{eff}

bereits beginnen zu verdampfen, dann kann die Schmelze nur bis zur Verdampfungstemperatur T_{verd} des betreffenden Bestandteils der Schmelze erhitzt werden, ohne die gewünschte Zusammensetzung des erschmolzenen Glases stark zu verändern.

5 Ist dann T_{verd} kleiner als T_{eff} , so kann nur ein Teil des maximal möglichen Energieeinsparungspotentials verwirklicht werden. Die Temperatur T_{eff} kann auch dann nicht erreicht werden, wenn es nicht möglich ist, dem System genügend Wärmeenergie zuzuführen.

10

Das Maximum der Energieeinsparung ist in vielen Fällen in erster Näherung bei einer Temperatur erreicht, bei der die Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N zur Erhöhung der Schmelztemperatur gleich dem Energieverlust pro

15 Gewichtseinheit E_v ist.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann daher eine Temperatur kleiner oder gleich dieser Temperatur gewählt werden, bei welcher die Nutzwärme pro Gewichtseinheit und der Energieverlust pro Gewichtseinheit gleich groß sind.

($E_N = E_v$)

Da der Abfall des Energieverlusts pro Gewichtseinheit mit der Temperatur steiler ist als der Anstieg der Nutzwärme pro Gewichtseinheit liegt das Maximum der Energieeinsparung etwas oberhalb der Temperatur bei der die Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N gleich dem Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v ist.

Zur Bestimmung der Temperatur T_{eff} werden

30 - die Nutzwärme pro Gewichtseinheit zum Aufheizen der Schmelze,

- der Energieverlust der Anlage bzw. der Wärmeverlust, durch die Wände und den Boden, sowie
- die Durchsatzsteigerung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

5

Die Änderung der Nutzwärme pro Gewichtseinheit zum Aufheizen einer Glasschmelze mit der Temperatur kann, wie bereits erwähnt, aus der spezifischen Wärme C_p der Glasschmelze bestimmt werden.

10

Die spezifische Wärmekapazität C_p von Glasschmelzen liegt zwischen 1 und 2 kJ / (kg * K), beispielsweise bei 1,175 kJ / (kg * K) für Kalk-Natron-Glas und 1,5 kJ / (kg * K) für ein Alumino-Silicat-Glas zur Herstellung von Glaskeramik.

15

Die Änderung des Energieverlust der Wand in Abhängigkeit von der Temperatur kann beispielsweise direkt durch Messung der Temperatur der Kühlflüssigkeit, die zur Kühlung der Wände eingesetzt wird, in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden.

20

Die Änderung des Durchsatzes mit der Temperatur hängt von der jeweils benötigten Aufenthaltszeit t der Schmelze im Schmelzvolumen ab. Die Änderung des Durchsatzes mit der Temperatur kann entweder experimentell direkt bestimmt werden oder über die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

25

Um den relativen Durchsatz von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit t in der Schmelze anzupassen, kann einerseits der absolute Mengendurchsatz angepasst werden, oder andererseits kann auch ein gewünschter absoluter

Mengendurchsatz beibehalten werden und das Schmelzenvolumen bzw. die Abmessungen des Aggregats angepasst werden. Dies ist beispielsweise dann von Vorteil, wenn das Aggregat Teil einer Produktionsstrecke mit vorgegebenem Mengendurchsatz ist.

5

Aus dem Durchsatz bei der Temperatur T_{eff} lässt sich die Größe des Schmelzaggregate für den vorgegebenen Durchsatz bestimmen.

10 Erfolgt bei T_{eff} anstelle einer Durchsatzerhöhung eine Verkleinerung des Schmelzaggregate, dann erhöht sich der Energieverlust pro Gewichtseinheit und damit auch der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit etwas, da der Flächenfaktor F_0 sich etwas erhöht.

15

Selbstverständlich können auch der absolute Durchsatz und das Aggregat zusammen angepasst werden.

20 Die Erhöhung des Durchsatzes oder die Verkleinerung der Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden kann jedoch nur so weit erfolgen, dass die Verweilzeit t der Schmelze in dem Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden noch ausreichend zur Aufheizung der Schmelze und/oder dem Ablauf der erforderlichen Prozesse, wie etwa dem Blasenauftrieb ist.

25

Der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} bei Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden wird zum einen Teil durch die zusätzliche Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N zum Aufheizen der Schmelze von der Temperatur T_{kon} auf die Temperatur T_{eff} bestimmt. Das bedeutet, dass die Energieeinsparung bei Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden um so größer ist, je niedrigerer die Temperatur T_{eff} liegt.

Dementsprechend ist eine zusätzliche Energieeinsparung möglich, wenn es durch Zusatzmaßnahmen gelingt, die Durchsatzsteigerung pro Temperaturintervall zu erhöhen und damit die Temperatur T_{eff} zu tieferen Temperaturen zu verschieben. Da die Temperatur T_{eff} durch die zeitlich integrierte Kühlleistung beeinflusst wird, ist der Wert von T_{eff} stark von der erforderlichen Verweilzeit beeinflusst, die ihrerseits den relativen Durchsatz bestimmt.

10

Vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren daher zusätzlich geeignete Maßnahmen zur Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit bei vorgegebener Temperatur und Qualität umfassen.

15

Durch die Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit bzw. der Erhöhung des Durchsatzes wird der Energieverlust pro Gewichtseinheit verringert und damit die Temperatur T_{eff} zu tieferen Temperaturen verschoben.

20

Die Verweilzeit kann unter anderem effektiv verkürzt werden, wenn die Schmelze zusätzlich durchmischt und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird.

25

Eine Möglichkeit dazu ist unter anderem darin, eine Konvektionsströmung in der Schmelze anzuregen. Die Erfinder haben erkannt, dass bei der Läuterung von Schmelzen die Durchsatzsteigerung bei Erhöhung der Schmelztemperatur nicht nur von der sehr stark erhöhten

30

Blasenauftriebsgeschwindigkeit abhängt, wie dies beispielsweise in der DE 199 39 779 beschrieben ist, sondern auch von der Verschiebung des thermodynamischen

Gleichgewichtes der chemischen Reaktionen und der starken Zunahme der Reaktionskinetik zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes.

5 Durch die bei dem Heizen mit Hochfrequenz oder Wechselstrom direkte Energieeinstrahlung in die Schmelze und die gekühlten Wände, zum Beispiel den Skullwänden in einem Skulltiegel, herrschen größere Temperaturunterschiede als in einer konventionellen Wanne. Der große Temperaturunterschied sucht 10 sich durch Konvektion auszugleichen.

Weiterhin haben die Erfinder erkannt, dass durch Einstellen einer Viskosität von $< 10^3$ dPas vorzugsweise von $< 10^2$ dPas in zumindest einem Bereich der Schmelze und einer

15 Temperaturdifferenz der Schmelze zwischen einem inneren und einem äußeren Bereich der Schmelze von > 150 K vorzugsweise > 250 K die erforderliche Verweilzeit deutlich gesenkt werden kann. So nimmt bei diesen Temperatur- und Viskositätsverhältnissen in der Schmelze die Konvektion im 20 Tiegel sehr stark zu. Dies hat beispielsweise bei der Läuterung zur Folge, dass insbesondere kleine Blasen von der Konvektion mitgerissen werden und somit viel rascher an die Oberfläche gelangen als nur durch den physikalischen Auftrieb.

25 Außerdem kann bei einer kontinuierlichen Läuterung, wie sie etwa in der DE 100 41 757 offenbart wird, bei der geschmolzenes Schmelzgut von einer Seite eines Tiegels an der Schmelzbadoberfläche in den Tiegel eingeführt und auf einer 30 gegenüberliegenden Seite an der Schmelzbadoberfläche wieder abgeführt werden. Unterstützt durch eine Konvektionsströmung im Tiegel kann so ein Strömungsprofil erzeugt werden, das dazu

führt, dass die ankommende kalte Schmelze auf der einen Seite im Aggregat nach unten fließt, sich dort erwärmt und ohne zu große Verwirbelungen auf der anderen Seite wieder aufsteigt und abfließt. Durch diese Kolbenströmung im Aggregat kann die Läuterung zusätzlich stark beschleunigt und damit der Durchsatz zusätzlich erhöht werden. Die kleinen Blasen werden durch diese Strömung mitgeführt und somit sehr viel rascher an die Oberfläche getragen als es ihrem Auftrieb entspricht.

5 Eine Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit kann unter anderem vorteilhaft auch erreicht werden, wenn die Schmelze mit einem Rührer und/oder durch Bubbling durchgerührt wird. Beim Bubbling wird Gas in die Schmelze mit einer oder mehreren Düsen, insbesondere im Bodenbereich des verwendeten

10 Tiegels eingeführt, wobei das Durchrühren der Schmelze durch das Aufsteigen der Gasblasen erfolgt. Zusätzliches Durchrühren ist unter anderem dann vorteilhaft, wenn die Viskosität der Schmelze über 10^3 dPas liegt. In diesem Fall reicht die Konvektion der Schmelze im Schmelzaggregate oft

15 nicht aus um Gemenge in die Glasschmelze einzurühren.

20

In bezug auf die Läuterung hat das erfindungsgemäße Verfahren auch die Vorteile, dass es zum einen bei hohen Schmelztemperaturen zwischen T_{kon} und T_{eff} weniger Energie verbraucht als bei T_{kon} und zum anderen ist es besonders gut geeignet für Hochtemperatläutermittel.

25 Die Erfinder haben erkannt, dass durch die Erhöhung der Einschmelztemperatur die chemischen Reaktionen im Schmelzaggregate so beschleunigt werden können, dass es möglich ist, das Gemenge in die Schmelze einzurühren ohne die

spätere Qualität des geschmolzenen Materials zu verschlechtern.

Durch das Einröhren des Gemenges kann auch ein Auskoppeln der
5 Schmelze nahe der Oberfläche selbst bei großer Gemengezugabe vermieden werden.

Auch beim Einschmelzen von Gemenge kann durch die Erhöhung
10 der Einschmelztemperatur, gegenüber den bei konventionellen Einschmelzverfahren eingesetzten Temperaturen, von $T_{eff} - 20\%$ bis $T_{eff} + 20\%$ die Aufschmelzgeschwindigkeit des Gemenges und damit der Durchsatz soweit erhöht werden, dass der mit der Temperaturerhöhung verbundene Energieverlust pro
15 Gewichtseinheit deutlich geringer ist, als die Energieeinsparung pro Gewichtseinheit, die durch die erhöhte Aufschmelzgeschwindigkeit des Gemenges und damit erhöhten Durchsatz erzielt wird.

20 Bei konventionellen Glasschmelzwannen sind der Erhöhung der Einschmelztemperatur noch engere Grenzen gesetzt als beim Läutern. So ist der Wannenangriff des aufschmelzenden Gemenges im allgemeinen größer als der Wannenangriff der Glasschmelze. Um den Wannenangriff im Einschmelzbereich in
25 Grenzen zu halten, darf bei solchen Wannen die Einschmelztemperatur nicht zu hoch gewählt werden. Außerdem muss die Glasschmelze nach dem Einschmelzen meist noch geläutert werden. Zur Läuterung der Glasschmelze muss die Temperatur der Glasschmelze nach dem Einschmelzen erhöht werden, um das Läutermittel frei zu setzen. Auch die höhere
30 Läutertemperatur wird, wie bereits beschrieben, jedoch durch den Wannenangriff begrenzt.

Bei konventionellen Wannen wird das Gemenge meistens in Form eines Gemengeteppichs auf die Glasbadoberfläche aufgelegt und von unten abgeschmolzen. Es herrscht in den konventionellen Wannen nur eine relativ geringe Konvektion. Bei den konventionellen Wannen ist weiterhin ein Unterrühren des Gemenges nicht üblich, da die Gefahr besteht, dass unaufgeschmolzene Gemengebestandteile in das Endprodukt gelangen. Darüber hinaus würde die erhöhte Konvektion, die durch das Rühren im Einschmelzteil hervorgerufen wird, die Wannensteine stark angreifen. Eine hohe Konvektion an der Dreiphasengrenze ist in Verbindung von Gemenge besonders kritisch. Im Gegensatz zu konventionellen Wannen erlaubt das Schmelzen mit gekühlten Wänden eine hohe Konvektion, da sich entweder die Skulldschicht beim Skulldiegel ständig erneuert oder die Wände des Schmelzaggregates soweit abgekühlt werden, dass es auch bei hoher Konvektion zu keiner Reaktion zwischen Wand und Schmelze mit Auflösung des Wandmaterials kommt.

Im Gegensatz zu den konventionellen Wannen steht bei Schmelzaggregaten mit gekühlten Wänden, die direkt beheizt werden, einer Temperaturerhöhung zur Beschleunigung des Aufschmelzprozesses nichts im Wege.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung kann Schmelzgut auch in Form von Gemenge zugeführt werden, welches auf die Oberfläche der Schmelze aufgelegt wird. Beim Schmelzen in einem Skulldiegel ist der zu erreichende Durchsatz unter anderem abhängig von der Geschwindigkeit, mit der das Gemenge auf die Glasschmelze aufgebracht werden kann und wie schnell das Gemenge unter der Oberfläche abschmilzt.

Beim Einschmelzen von Gemenge in einem Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden und direkter Beheizung der Schmelze durch Hochfrequenz oder Wechselstrom muß besonders bei niedrigen Einschmelztemperaturen im allgemeinen darauf geachtet werden,

5 daß das Gemenge nicht zu schnell auf die Oberfläche der Schmelze aufgelegt wird, sonst kann es vorkommen, dass die obere Schicht der Schmelze durch das Gemenge so weit abkühlt, dass die Schmelze in diesem Bereich auskoppelt und so das Abschmelzen deutlich verlangsamt wird.

10

Durch eine Temperaturerhöhung der Schmelze kann diese Gefahr deutlich verringert werden, so dass ein rascheres Einlegen des Gemenges ohne die Gefahr des Auskoppelns möglich ist.

15 Auch bei der Verwendung des Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden als Einschmelzaggregate, erfolgt durch die Erhöhung der Einschmelztemperatur eine Beschleunigung der chemischen Reaktionen und damit eine Beschleunigung des Aufschmelzens des Gemenges.

20

Wird das Gemenge, wie bei konventionellen Wannen üblich, nur auf die Oberfläche der Glasschmelze aufgelegt, dann findet ein Aufschmelzen des Gemenges nur an der Grenzschicht zwischen Gemenge und Schmelze statt. Bei Temperaturerhöhung wird eine erhöhte chemische Reaktion vor allem an dieser Grenzschicht zwischen Gemenge und Schmelze wirksam.

30 Die Energieeinsparung durch die Erhöhung der Aufschmelzgeschwindigkeit bei höherer Temperatur gemäß dieser Weiterbildung der Erfindung ist größer als der Energieverlust durch das Aufheizen und Halten der Glasschmelze bei der höheren Temperatur.

An dieser Stelle sei allerdings darauf hingewiesen, dass die Beschleunigung der Aufschmelzgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung auch stark von der Zusammensetzung des Gemenges abhängig ist, da die einzelnen Gemengebestandteile im allgemeinen unterschiedliche Aktivierungsenergien für das Aufschmelzen aufweisen.

Die Erfinder haben aber erkannt, dass die Erhöhung der Aufschmelzgeschwindigkeit mit der Temperatur in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Erhöhung der Läutergeschwindigkeit. So hat sich gezeigt, dass ab einer Temperatur, bei der die Viskosität der Schmelze $< 10^3$ dPas vorzugsweise $< 10^2$ dPas beträgt und die Temperaturdifferenz zwischen einem inneren und einem äußeren Bereich der Schmelze > 150 K vorzugsweise > 250 K beträgt, auch die Aufschmelzgeschwindigkeit bei der Zuführung von Schmelzgut in Form von Gemenge in dem Schmelzaggregate stark ansteigt.

Der sprunghafte Anstieg der Aufschmelzgeschwindigkeit ist, wie oben beschrieben, auf einen starken Anstieg der Konvektionsströmung in der Schmelze zurückzuführen. Durch eine Erhöhung der Temperatur der Schmelze wird zum einen die Viskosität der Schmelze erniedrigt und zum anderen die Temperaturdifferenz zwischen Tiegelrand und Tiegelmitte erzeugt. Die Temperaturdifferenz zwischen Tiegelrand und Tiegelmitte ist auch stark von der Strahlungstransmission der Schmelze zum Beispiel in der Glasschmelze abhängig. Die Temperaturdifferenz ist bei dunklen Gläsern höher als bei hoch transparenten Gläsern. Je größer die Temperaturdifferenz in der Schmelze ist, um so größer ist das Bestreben die

Differenz auszugleichen. Sinkt die Viskosität der Schmelze auf $< 10^3$ dPas vorzugsweise auf $< 10^2$ dPas ab, dann setzt eine starke Konvektion in der Schmelze ein. Insbesondere bei dunklen Gläsern reicht zum Beispiel in den meisten Fällen bereits eine Absenkung der Viskosität auf $< 10^3$ dPas aus, während bei hoch transparenten Gläsern die starke Konvektion oft erst bei einer Viskosität der Glasschmelze von $< 10^2$ dPas einsetzt. Als Ursache hierfür wird die größere Temperaturdifferenz, die sich bei den dunklen Gläsern bei gleicher Temperatur der Glasschmelze aufbaut, gesehen.

Die deutliche Erhöhung der Konvektion bedingt eine deutlich bessere Durchmischung der Grenzschicht zwischen Gemenge und Glasschmelze und bewirkt so ein schnelleres Aufschmelzen des Gemenges. Durch die hohe Konvektion kann es bereits zu einem Durchmischen der Schmelze mit dem Gemenge kommen.

Weiterhin haben die Erfinder erkannt, dass durch die bei höheren Temperaturen erhöhte Konvektion, auch die Scherkräfte an dem zu lösenden Gemenge deutlich erhöht werden und daher ebenfalls zu einem deutlich schnelleren Aufschmelzen des Gemenges führt.

Wie bereits beim Läutern der Schmelze beschrieben, entstehen beim Heizen von Schmelzaggrenaten mit gekühlten Wänden mit Hochfrequenz oder Wechselstrom durch die direkte Energieeinstrahlung in die Schmelze große Temperaturunterschiede, die zu einer starken Konvektion in der Schmelze führen können. Diese Konvektion im Schmelzaggrenat mit gekühlten Wänden beschleunigt das Abschmelzen des Gemenges noch zusätzlich und führt so zu

einer Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit und damit bei Anpassung des Durchsatzes zu einer weiteren Verringerung des Energieverbrauchs pro Gewichtseinheit des Schmelzguts.

5 Das Gemenge kann auch vorteilhaft in die Schmelze eingerührt werden, um die erforderliche Verweilzeit weiter zu verkürzen. Das Einröhren des Gemenges kann dabei ebenfalls wie das oben beschriebene Durchröhren der Schmelze mittels eines Rührers oder durch Bubbling erfolgen. Durch das Einröhren des
10 Gemenges in die Schmelze steht dem Gemenge beim so erreichten „Volumenabschmelzen“ eine wesentlich größere Aufschmelzfläche zur Verfügung als beim Abschmelzen an der Oberfläche.

Die Erfinder haben weiterhin erkannt, dass die
15 Aufschmelzgeschwindigkeit auch gesteigert werden kann, wenn das Gemenge nicht in Pulverform auf die Oberfläche der Schmelze aufgelegt wird, sondern der Schmelze in Form von Pellets zugegeben wird, wobei die Pellets entweder durch Röhren, Bubbling oder hohe Konvektion in die Schmelze
20 eingerührt werden.

Auch bei konventionellen Glasschmelzwannen wurden Versuche unternommen das Gemenge nicht in Pulverform, sondern als vorgefertigte Pellets auf die Glasschmelze aufzulegen und
25 abzuschmelzen. Ein Vorteil der Pellets wird dort darin gesehen, daß die Pellets mit der heißen Luft aus der Schmelzwanne vorgewärmt werden können und dadurch Energie eingespart wird. In der Praxis hat sich die Eingabe des Gemenges in Form von Pellets bei konventionellen Wannen aber
30 nicht durchgesetzt, da der Aufwand zur Herstellung der Pellets etwa ebenso hoch ist, wie die zu erwartenden Energiesparungen durch das Vorwärmen der Pellets. Zudem

ergibt sich keine deutliche Steigerung des Durchsatzes durch den Einsatz von Pellets bei konventionellen Wannen.

Als weiteren Vorteil der Pellets wird die geringere Verstaubung des Gemenges angesehen. Bei den meisten technischen Gläsern stellt die Verstaubung des Gemenges jedoch kein großes Problem dar, so daß sich hierfür ein Pelletieren des Gemenges nicht lohnt.

10 Auch beim Schmelzen von optischen Gläsern hat sich das Pelletieren des Gemenges bisher von einigen Ausnahmen abgesehen nicht durchgesetzt. Bei Gläsern, die sehr stark zur Verstaubung neigen, kann es sinnvoll sein, trotz des höheren Aufwandes das Gemenge in Form Pellets auf die Glasschmelze 15 aufzugeben.

Die Erfinder haben aber festgestellt, daß unter vorteilhafter Weiterbildung des erfindungsgemäßem Verfahrens beim Einschmelzen des Gemenges in einem Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden die Aufschmelzgeschwindigkeit durch die Zugabe des Gemenges in Form von Pellets ganz erheblich gesteigert werden kann.

Durch Einführen von Pellets kann die erhöhte chemische Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Temperaturerhöhung bedingt ist, deutlich besser umgesetzt werden. Durch das Einröhren des Gemenges in Form von Pellets wird das Gemenge in der Schmelze sofort von Schmelze umgeben und die chemischen Reaktionen können sofort starten. In Verbindung mit einer Konvektionsströmung kann vorteilhaft sichergestellt werden, daß die Pellets ständig mit neuer Schmelze in Berührung kommen.

Durch die erhöhte chemische Reaktionsgeschwindigkeit bei der erhöhten Schmelztemperatur wird so erreicht, dass die Pellets im Einschmelzaggregat mit der intensiven Durchmischung 5 vollständig aufschmelzen.

Bei der schnellen Einlage des Gemenges, die mit dem mittels des erfindungsgemäßen Verfahren möglichen hohen Durchsatz 10 erreichbar ist, spielt die Verstaubung des Gemenges auch eine größere Bedeutung als bei einer langsamen Einlage, wie sie sonst bei konventionellen Wannen üblich ist.

Eine Verstaubung des Gemenges ist beim direkten Beheizen der Schmelze mit Hochfrequenz oder Wechselstrom zu vermeiden, ist 15 auch deshalb von Vorteil, da die Verstaubungs- und Verdampfungsprodukte sich auf den gekühlten Wänden ablagern und kondensieren können und somit leicht zu elektrischen Überschlägen führen.

20. Die Erfinder haben außerdem erkannt, dass bei der Verwendung von Aggregaten mit gekühlten Wänden, wie etwa von Skulltiegeln der Wärmeverlust über die gekühlten Wände neben der Temperatur der Schmelze auch von der Art und Dicke der 25 Skullschicht abhängt. Bei der Ausbildung einer kristallinen Schicht ist der Wärmeverlust deutlich geringer als bei transparenten Glasschichten.

Weiterhin haben die Erfinder erkannt, dass bei Gläsern mit hoher Wärmestrahlungstransmission der Energieverlust größer 30 ist als bei Gläsern mit einer geringen Wärmestrahlungstransmission. Der Energieverlust ist z.B. bei Farbgläsern geringer als bei transparenten Gläsern.

Erfindungsgemäß hat es sich als vorteilhaft erwiesen,
insbesondere bei Schmelzen mit hoher
Wärmestrahlungstransmission und/oder glasigen transparenten
5 Skullschichten, wenn die gekühlten Wände, beispielsweise die
wassergekühlten Metallrohre eines Skultiegels eine
Wärmestrahlungsreflektierende Oberfläche aufweisen. Dabei ist
es unerheblich, ob die Wände direkt wärmereflektierend sind
oder ob sie eine wärmereflektierende Schicht oder
10 Beschichtung aufweisen.

Die Erfindung erfaßt neben dem erfundungsgemäßen Verfahren
und der Vorrichtung, ebenfalls Gläser und Glasprodukte,
welche vorzugsweise mit dem erfundungsgemäßen Verfahren
15 hergestellt werden. Derart hergestellte Gläser oder
Glasprodukte zeichnen sich dadurch aus, dass das Verhältnis
von Sn^{2+} zu Sn_T , wobei T die Gesamtkonzentration bezeichnet,
zwischen 0.20 bis 0.70, bevorzugt zwischen 0.25 und 0.60 und
besonders bevorzugt zwischen 0.30 und 0.50 liegt.

20 Die Erfinder haben herausgefunden, dass Gläser oder
Glasprodukte deren $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_T$ -Verhältnis einen Wert von größer
als 0.25, bevorzugt größer als 0.35, besonders bevorzugt
größer als 0.45 aufweisen, sich durch besonders
25 erfundungsgemäß gute Eigenschaften auszeichnen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen und
unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen weiter
erläutert.

30

Es zeigen:

Fig. 1A bis 1C verschiedene Ansichten einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung mit konduktiver Beheizung der Schmelze,

Fig. 2 eine Ansicht einer weiteren Ausführungsform der Vorrichtung mit induktiver Beheizung der Schmelze,

5 Fig. 3 ein Diagramm, in dem die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck, p_{O_2} einer Schmelze gegen die Zeit aufgetragen sind,

10 Fig. 4 ein Diagramm, welches den Sn^{2+} Gehalt in % in Abhängigkeit der Temperatur bei welcher für 1 bis 4 Stunden geschmolzen wurde darstellt,

Fig. 5 ein Diagramm, bei welchem der Wärmestrom durch die Skulwand in W/cm^2 als Funktion der Temperatur der Schmelze aufgetragen ist,

15 Fig. 6 ein Diagramm, bei welchem der Flächenfaktor F_0 gegen das Schmelzvolumen V aufgetragen ist,

Fig. 7 ein Diagramm, bei welchem die Energie pro Tonne für den Energieverlust durch die Wände eines Schmelzaggregats, die Nutzwärme und den gesamten Energieverbrauch als Funktion der Schmelztemperatur aufgetragen sind,

20 Fig. 8 anhand eines Diagramms den Einfluss zusätzlicher Maßnahmen zur Durchsatzsteigerung auf die Absenkung der Temperatur T_{eff} , und

25 Fig. 9 ein Diagramm der Reaktionsrate k für die Auflösung von SiO_2 , als Funktion der Temperatur der Schmelze.

30 In den Figuren 1A bis 1C sind verschiedene Ansichten einer ersten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Schmelzen anorganischer Materialien dargestellt. Die

Vorrichtung ist als Ganzes mit 1 bezeichnet. Fig. 1B zeigt eine Ansicht der Vorrichtung 1 aus Sicht des Pfeils B in Fig. 1A. Fig. 1C stellt eine Aufsicht gesehen in Richtung des Pfeils C in Fig. 1B dar. Die Vorrichtung 1 umfasst ein als Skulltiegel ausgeführtes Schmelzgefäß 3. Der Tiegel ist aus Rohren 7 gefertigt, durch die im Betrieb der Vorrichtung zur Kühlung des Gefäßes Kühlmittel geleitet wird. Als Material für die Rohre ist unter anderem Kupfer aufgrund seiner guten Wärmeleitfähigkeit geeignet. Kupfer weist jedoch andererseits keine besonders hohe Festigkeit auf, so dass auch Rohre aus hoch mechanisch oder temperaturfestem Metall, insbesondere solche aus hochfestem oder warmfestem Stahl geeignet sein können.

Um den Wärmeverlust über die Skullwände zu minimieren, können die Wände, also bei dieser Ausführungsform der Vorrichtung die Rohre des Skulltiegels außerdem mit einer wärmestrahlungs-reflektierenden Oberfläche ausgestattet sein. Beispielsweise können dazu die Rohre 7 mit einer Platin- oder Goldbeschichtung versehen sein, die insbesondere auch poliert sein kann, um das Reflexionsvermögen zu erhöhen. Auch Rhodium, Chrom, Nickel oder Palladium, sowie deren Legierungen können dazu eingesetzt werden.

Um Reaktionen an der Dreiphasengrenze zu unterdrücken, die am Rand der Schmelzbadoberfläche zur Oberofenatmosphäre entstehen, ist am Tiegel im Bereich der Schmelzbadoberfläche ein Feuerfestkragen 13 angeordnet. Der Kragen ragt seitlich über den Tiegelrand hinaus. Der Boden des Kragens ist außerdem gekühlt. Am Rand wird der Kragen 13 durch eine Feuerfest-Keramikwand abgeschlossen.

In den Feuerfestkragen ist ein Zulauf 9 und ein Ablauf 10 mit Schmelzgutrinnen 11 eingearbeitet, wobei der Zulauf als Einrichtung zur kontinuierlichen Zuführung von Schmelzgut und der Ablauf als Einrichtung zur kontinuierlichen Entnahme von Schmelzgut dient, wobei durch den Zulauf und Ablauf im Bereich der Schmelzbadoberfläche des Schmelzgefäßes kontinuierlich Schmelzgut zu- und abgeführt wird. Am Boden 14 des Schmelzgefäßes ist außerdem ein Bodenablauf 15 angeordnet, durch welchen der Tiegel entleert werden kann.

10 Anders als in der in Fig. 1 gezeigten Ausführungsform können die Skullrohre auch aus der Schmelzbadoberfläche herausragen und zumindest im Bereich der Schmelzbadoberfläche zur Erhöhung der chemischen Resistenz beispielsweise kunststoffbeschichtet sein. Als Kunststoff ist dazu insbesondere Teflon geeignet.

An der Seitenwandung dieser Ausführungsform der Vorrichtung 1 sind in entsprechenden Aussparungen in der Seitenwandung 16 des Schmelzgefäßes zwei Elektroden 5 als Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze angeordnet. Die Elektroden weisen Kühlmittelanschlüsse 6 als Bestandteil einer Einrichtung zur Kühlung der Elektroden auf, über welche Kühlmittel durch Kanäle im Inneren der Elektroden geleitet wird. Die Elektroden 5 ersetzen einen Teil der Seitenwandung 16 des Schmelzgefäßes 3, wobei die Elektroden 5 außerdem gegenüberliegend am Schmelzgefäß angebracht sind. Um die Stromdichte im Schmelzkontaktematerial der Elektroden gering zu halten, sind die Elektroden 5 großflächig gehalten. Bevorzugt ersetzen die Elektroden 5 dabei mindestens 15 % der Wandungsfläche des Schmelzgefäßes im Bereich der Schmelze.

Zum Heizen der Schmelze wird über die Elektroden 5 ein Heizstrom durch die Schmelze geschickt, wobei die Elektroden 5 gegenüber dem Schmelzgefäß 3 isoliert befestigt sind, so dass kein Strom über die Wandungen des Schmelzgefäßes fließen und die Heizleistung mindern kann. Um im Falle eines Defektes der Isolierung dennoch die Kurzschlussfestigkeit zu erhalten, können außerdem auch die Wandelemente des Schmelzgefäßes in zueinander isolierte Segmente aufgeteilt sein. Die Elektroden sind ferner auf denselben Seiten der Vorrichtung 1 wie Zulauf 9 und Ablauf 10 der Schmelze angeordnet, so dass der Heizstrom zwischen den Elektroden im wesentlichen in Richtung der Hauptfließrichtung der Schmelze oder entgegengesetzt fließt.

Die Elektroden sind großflächig dimensioniert, so dass der aus den Elektroden in die Schmelze austretende Strom an keiner Stelle der Schmelzkontaktfläche eine Stromdichte von 5 A/cm² überschreitet. Über die Elektroden 5 wird durch die im Schmelzgefäß 3 befindliche Schmelze mittels einer Einrichtung zur Erzeugung von Wechselstrom ein Heizstrom, bevorzugt mit einer Wechselstromfrequenz in einem Bereich von 50 Hz bis 50 kHz, besonders bevorzugt mit einer Wechselstromfrequenz in einem Bereich von 2 kHz bis 10 kHz geleitet.

Im Boden 14 des Tiegels sind außerdem Düsen 18 angeordnet, mit welchen Bubbling-Gas in die Schmelze eingeblasen werden kann, um die Schmelze zusätzlich durchzurühren.

Fig. 1B zeigt zusätzlich schematisch eine Stromversorgung 20, welche die Elektroden 5 mit dem Heizstrom für die Schmelze versorgt. Die Stromversorgung 20 ist regelbar ausgestaltet, wobei die Regelung mittels einer programmgesteuerten

Recheneinrichtung 24 erfolgt. Mit der Recheneinrichtung 24 werden Temperaturmesswerte eines oder mehrerer Temperaturfühler 22 erfasst und die Heizstromleistung der Stromversorgung geregelt. Die Recheneinrichtung dient in Zusammenhang mit den Temperaturfühlern 20 als Einrichtung zur Einstellung einer geeigneten Temperatur in der Schmelze, die zumindest $T_{eff} - 20\%$ bis $T_{eff} + 20\%$ beträgt, um einen energiesparenden Betrieb zu ermöglichen.

10 Außerdem kann mit der Recheneinrichtung 20, die über geeignete Schnittstellen an eine steuerbare Einrichtung zur Förderung von Schmelzgut auch der Durchsatz angepasst werden, so dass die erforderlichen mittlere Verweilzeit im Aggregat nicht unterschritten wird. Die Recheneinrichtung kann daher vorteilhaft auch als Bestandteil einer Einrichtung zur Anpassung des relativen Durchsatzes von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit in der Schmelze fungieren.

Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung 1. Auch diese Ausführungsform umfasst ein als Skultiegel ausgeführtes Schmelzgefäß 3 mit Metallrohren 7. Die Metallrohre 7 sind an einer Bodenplatte über eine elektrische Isolierung 40 befestigt. Die Bodenplatte dieser Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung 1 umfaßt eine erste Bodenplatte 44, auf der eine gekühlte, quarzalgeschlickerte zweite Bodenplatte 44 angeordnet ist, so daß auch im Bodenbereich gekühlte Wände vorhanden sind. Dementsprechend sind alle Wandbestandteile, die mit der Schmelze in Kontakt sind, gekühlt, so daß ein Aufheizen zumindest eines Bereiches der Schmelze über die Anwendungsgrenztemperatur der Materialien dieser Wandbestandteile möglich ist.

Diese Ausführungsform der Vorrichtung 1 weist zur Beheizung der Schmelze im Schmelzgefäß 3 eine Einrichtung zur induktiven Beheizung auf. Diese Einrichtung umfasst eine

5 Induktionsspule 26, welche das Schmelzgefäß, beziehungsweise die im Schmelzgefäß vorhandene Schmelze umgibt. Ebenso wie die anhand der Figuren 1A bis 1C erläuterte Ausführungsform ist ein Ablauf 10 mit Ablaufrinne 11 als Einrichtung zur kontinuierlichen Entnahme von Schmelzgut vorgesehen.

10

Die Vorrichtung 1 weist außerdem eine Einrichtung zur kontinuierlichen Zuführung von Schmelzgut auf. Diese umfaßt bei der anhand von Fig. 2 gezeigten Ausführungsform ein Förderband 28, mit welchem Schmelzgut in Form von Gemenge

15 und/oder Scherben 34 durch eine Einlegeöffnung 32 zugeführt und auf die Schmelzbadoberfläche aufgelegt wird. Ein Wall 38 verhindert, daß nicht aufgeschmolzenes, auf der Schmelzbadoberfläche aufschminnendes Schmelzgut direkt zum Ablauf 10 gelangen kann und hilft so, die erforderliche
20 Verweilzeit von Schmelzgut im Schmelzgefäß 3 einzuhalten.

Die Geschwindigkeit der Gemengeeinlage und damit der Durchsatz oder der relative Durchsatz sind durch die Fördergeschwindigkeit des Förderbandes 28 einstell- oder steuerbar. Die Steuerung erfolgt dabei über eine

25 programmgesteuerte Recheneinrichtung 24. Die Recheneinrichtung 24 in Verbindung mit den steuerbaren Antrieb 30 erlaubt eine Anpassung der Einlagegeschwindigkeit von Schmelzgut und damit auch des Durchsatzes der Vorrichtung

30 1. Das Förderband in Verbindung mit dem durch eine Recheneinrichtung 24 gesteuerten Antrieb 30 stellen somit auch eine Einrichtung zur Anpassung des relativen Durchsatzes

an die erforderliche Verweilzeit von Schmelzgut im Schmelzaggreat, beziehungsweise im Tiegel 3 dar.

Bevorzugt wird dabei auch die Leistung der Induktionsspule 26 von der Recheneinrichtung in ähnlicher Weise wie die Stromleistung bei der konduktiven Beheizung der anhand der Fig. 1B gezeigten Ausführungsform unter Auswertung der Schmelzentemperatur gesteuert, um die Schmelzentemperatur in einem Bereich von $T_{eff}-20\%$ bis $T_{eff}+20\%$ einzuregeln.

10

Zusätzlich sind ein Wannenbrenner 46 und ein oberhalb der Auslaufrinne 11 angeordneter Überlaufbrenner 48 angeordnet. Mit Hilfe dieser Brenner kann insbesondere zum Anfahren der Vorrichtung 1 Schmelzgut aufgeschmolzen werden, so daß das aufgeschmolzene Schmelzgut an das Hochfrequenzfeld der Spule 26 ankoppelt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

20

Beispiel 1:

Energieeinsparung beim Läutern

25 Durch die Erhöhung der Schmelztemperatur erfolgt sowohl eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes als auch eine Erniedrigung der Viskosität. Die Erniedrigung der Viskosität hat eine Erhöhung der Blasenaufstiegsgeschwindigkeit, sowie eine Erhöhung der 30 Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in der Schmelze zur Folge.

Es wurde beispielsweise bei einer $\text{Li}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glaskeramikschnmelze experimentell ermittelt, dass durch eine Temperaturerhöhung von 1700°C auf 1900°C der Durchsatz in einem Läuteraggregat ohne Einbuße an Qualität um mindestens den Faktor 5 gesteigert werden kann.

Durch die Temperaturerhöhung erfolgt eine Viskositätserniedrigung der Schmelze und damit verbunden eine Erhöhung der Blasenauftriebsgeschwindigkeit um den Faktor 5.

10

Weiterhin baut sich bei der Redoxläuterung bei rascher Temperaturerhöhung in der Schmelze ein O_2 -Überdruck auf, der sich bei niedrigen Schmelztemperaturen erst allmählich durch Blasenbildung und Blasenaustrag wieder abbaut.

15

Die Fig. 3 zeigt dazu ein Diagramm, in dem die Temperatur (links) und der Sauerstoffpartialdruck, p_{O_2} , (rechts) einer Schmelze gegen die Versuchsdauer aufgetragen sind.

20

Bei dem Versuch zu Fig. 3 wurde ein Gemenge mit einem As_2O_3 - Läutermittel bei 1550°C eingeschmolzen und nacheinander auf 1600°C und 1650°C aufgeheizt. Bei jeder Temperaturerhöhung nimmt zunächst der p_{O_2} - Wert sehr rasch zu, um dann allmählich abzufallen. Mit steigender Temperatur nimmt auch der As_2O_5 - Gehalt ab. Die Abnahme des p_{O_2} - Wertes ist um so schneller, je höher die Schmelztemperatur ist.

30

Durch die starke Temperaturerhöhung verschiebt sich beim Läutern zum einen das Redoxgleichgewicht stark zu Gunsten der O_2 - Bildung, dadurch wird der p_{O_2} - Druck in der Schmelze stark erhöht, was zur Bildung neuer bzw. größerer Blasen beiträgt. Zum anderen erhöht sich auch die

Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Schmelze, was zu einer Beschleunigung der Diffusion des Sauerstoffs in schon vorhandene Blasen führt.

- 5 Neben der Verringerung des Energieverlustes hat das erfindungsgemäße Verfahren noch den Vorteil, dass die beispielsweise in der DE 199 39 779 beschriebenen Hochtemperaturläutermittel eingesetzt werden können.
- 10 So kann bei Läutertemperaturen über 1700°C besonders vorteilhaft SnO_2 eingesetzt werden. Das Zinnoxid, SnO_2 , gibt die Hauptmenge an Sauerstoff erst oberhalb von etwa 1700 °C ab.
- 15 In der Arbeit von N. Shimatani „Fining methods without arsenic oxide for $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, glass-ceramic“ wird ein Verhältnis $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_T$ von 0.05 bei 1450°C; 0.1 bei 1525°C und 0.15 bei 1600°C angegeben. Der Index „T“ bezeichnet dabei die Gesamtkonzentration.
- 20 Eigene Versuche an einem Display-Glas haben Werte von $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_T$ von 0.18 bei 1600°C, 0.21 bei 1650°C und 0.24 bei 1700°C ergeben. Das $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_T$ - Verhältnis ist außerdem etwas von der Glaszusammensetzung abhängig. Bei hohen Viskositäten der Glasschmelze spielt auch die Zeit zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes eine entscheidende Rolle.
- 25 Dies erklärt die leicht unterschiedlichen Werte bei relativ ähnlichen Glaszusammensetzungen.
- 30 Fig. 4 zeigt nochmals zur Verdeutlichung den Sn^{2+} Gehalt in Abhängigkeit von der Temperatur bei Aluminosilikatgläsern, welche nach 1 bis 4 Stunden Schmelzen bei entsprechender

Temperatur hergestellt worden sind. Aufgetragen ist der Anteil von Sn^{2+} in Prozent des Gesamtanteils Sn_T .

Zu erkennen ist, dass der Anteil an Sn^{2+} mit steigender
5 Temperatur zunimmt. Es wird deutlich, dass mit steigender Temperatur mehr Sn^{4+} in Sn^{2+} umgesetzt wird.
Läutertemperaturen über 1700°C sind somit vorteilhaft, da hier das Zinnoxid wesentliche Anteile, wenn nicht sogar die Hauptmenge an Sauerstoff abgibt.
10 An dem $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ -Verhältnis lässt sich unter sonst gleichen Versuchsbedingungen und Glaszusammensetzungen erkennen, wie hoch die Läutertemperatur der Glasschmelze war.

Glas welches derart hergestellt wurde, zeigt also ein
15 temperaturabhängiges Verhältnis von Sn^{2+} zu Sn_T . Für dieses Verhältnis von Sn^{2+} zu Sn_T zeigt Fig. 4 Gläser mit einem Wert von größer als 0.25; bevorzugt werden jedoch Gläser mit einem Wert, welcher größer als 0.35 ist, und besonders bevorzugt werden Gläser mit einem derartigen Wert, welcher größer als
20 0.45 ist.

Aus derartigen Gläsern hergestellte Glasprodukte weisen in der Regel dann die gleichen Verhältnisse von Sn^{2+} zu Sn_T auf, falls nicht wesentliche Hochtemperaturprozesse durchgeführt
25 wurden, welche ähnliche Temperaturen, wie die vorstehend besprochenen erreichen.

Das Läutern bei hohen Schmelztemperaturen (über 1650°C) mit Hochtemperatur-Redox-Läutermitteln hat den zusätzlichen Vorteil, dass bei tieferen Temperaturen um 1400°C bis 1500°C die Bildung von Blasen an Platin stark unterdrückt wird. Platin ist insbesondere als Schmelzkontaktmaterial für die

Elektroden bei konduktiver Beheizung geeignet. Die Hochtemperatur-Redox-Läutermittel nehmen bei diesen niedrigen Temperaturen den Saustoff wieder auf, der bei der Wasserstoffdiffusion durch das Platin entsteht.

5

Die Erfinder haben überraschend festgestellt, dass der Energieverlust durch die wassergekühlten Wände eines Skulltiegels zwischen 1700°C und 2400°C nicht, wie man zunächst erwarten würde, exponentiell ansteigt, sondern nur

10 linear

Fig. 5 zeigt dazu ein Diagramm, bei welchem die Wärmestromdichte j durch die Skullwand in W/cm^2 gegen die Temperatur der Schmelze aufgetragen ist. Die Wärmestromdichte durch die Wände eines Skulltiegels wurde bei einer $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glaskeramikschnmelze in Abhängigkeit von der Temperatur oberhalb 1650 °C gemessen. Die Messwerte sind in nachstehender Tabelle aufgelistet:

20 $T = 1700 \text{ } ^\circ\text{C} \quad j = 13 \text{ W / cm}^2$ $T = 1900 \text{ } ^\circ\text{C} \quad j = 22 \text{ W / cm}^2$ $T = 2100 \text{ } ^\circ\text{C} \quad j = 31 \text{ W / cm}^2$ $T = 2300 \text{ } ^\circ\text{C} \quad j = 40 \text{ W / cm}^2$

25

Die im Diagramm der Fig. 5 aufgetragenen Messwerte zeigen deutlich, dass der Wärmestrom durch die Skullwand in dem gemessenen Temperaturbereich nur linear ansteigt.

30

Die Erfinder haben gefunden, dass beispielsweise beim Aufheizen der Glasschmelze einer $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glaskeramik von 1700 °C auf 1900 °C und Läutern der Glasschmelze bei

1900 °C und einer Durchsatzsteigerung um den Faktor 5 in einem 100 Liter Skulltiegel der Energiebedarf pro Gewichtseinheit E_{tot} , einschließlich dem stärkeren Energieverlust durch die wassergekühlten Metallrohre des Skulltiegels und der zusätzlichen Nutzwärme zum weiteren Aufheizen der Schmelze um mindestens den Faktor 2,5 verringert wird.

10

Experiment zum Läutern bei konstantem Schmelzvolumen

An einem konventionellen keramischen Einschmelzaggregate ist ein 100 Liter Skull-Läutertiegel angeschlossen. In einem kontinuierlichen Prozess werden in dem 100 Liter Skulltiegel 15 1000 kg Glasschmelze pro Tag geläutert. Der Skulltiegel weist bei 1700 °C einen Energieverlust von 153 kW über die wassergekühlten Metallrohre auf. Dies ergibt einen Wärmeverlust von 3672 kWh/d oder bei einem Durchsatz von 20 1000 kg/d einen Energieverlust pro Gewichtseinheit von 3,67 kWh/kg.

Die Glasschmelze wird anschließend in dem Skulltiegel von 1700 °C auf 1900 °C erhitzt.

Um 1000kg Glasschmelze von 1700 °C auf 1900 °C zu erhitzen, werden etwa 300000 kJ oder 83,4 kWh Nutzwärme benötigt (bei einer Nutzwärme von 1,5 kJ/(kg * K)). Durch die Temperaturerhöhung von 1700 °C auf 1900 °C erhöht sich der 30 Energieverlust im 100 Liter Skulltiegel von 153 kW auf etwa 258 kW, beziehungsweise von 3672 kWh/d auf 6192 kWh/d.

Für die Läuterung von 1000 kg Glasschmelze in einem 100 Liter Skulltiegel bei 1900 °C werden $83,4 + (6192 - 3672) = 2603$ kWh bzw. 2,6 kWh/kg mehr benötigt als bei 1700 °C.

- 5 Durch die Beschleunigung der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes und der Erhöhung Blasenaufstiegsgeschwindigkeit bei 1900 °C um mindestens den Faktor 5 gegenüber 1700 °C ist jedoch eine Durchsatzsteigerung von 1000 kg/d bei 1700 °C auf 5000 kg/d
- 10 bei 1900 °C, beziehungsweise eine Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit t um den Faktor 5 möglich, ohne dass eine Verschlechterung der Glasqualität eintritt.

Zum Läutern der 5000 kg bei 1900 °C werden dann insgesamt 417 kWh + 6192 kWh = 6609 kWh benötigt, wobei die 417 kWh die Nutzwärme für die 5000 kg mit je 83,4 kWh pro 1000 kg sind. Damit erniedrigte sich der Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v von :

$$20 \quad 3,67 \text{ kWh/kg bei } 1700^\circ\text{C auf} \\ 6609 \text{ kWh / 5000 kg} = 1,32 \text{ kWh/kg bei } 1900^\circ\text{C.}$$

Durch die Erhöhung der Temperatur der Glasschmelze um nur 200 °C konnte so der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} um den Faktor $3,67 \text{ kWh/kg} / 1,32 \text{ kWh/kg} = 2,78$ erniedrigt werden.

Bei einer Läutertemperatur von 1900 °C anstelle von 1700 °C und einer Durchsatzerhöhung im Skulltiegel um den Faktor 5 lassen sich allgemein Reduzierungen des Energieverlustes pro Gewichtseinheit geschmolzenes Glas etwa um den Faktor 2.5 bis 3 erreichen.

Experiment zum Läuterung bei konstantem Durchsatz

Die Erfinder haben weiterhin erkannt, dass es auch möglich ist, bei der höheren Schmelztemperatur, anstelle den Durchsatz zu erhöhen, ein kleineres Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden einzusetzen.

Wie im vorherigen Beispiel wird in einem 100 Liter Skulldiegel bei 1700 °C geläutert. Der Energieverlust des 100 Liter Skulldiegels beträgt dabei wieder 153 kW bzw. 3672 kWh/d. Bei einem Tagesdurchsatz von 1000 kg beträgt der Energieverlust pro Gewichtseinheit wieder 3,67 kWh/kg.

In einem zweiten Versuch wird der gleiche Tagesdurchsatz von 1000kg gefahren aber in einem deutlich kleineren Skulldiegel von nur 20 Liter bei 1900 °C geläutert. Die Glasqualität hat sich gegenüber dem 100 Liter Skulldiegel, der bei 1700 °C betrieben wurde, nicht verschlechtert.

Zum Aufheizen der 1000 kg Glasschmelze von 1700 °C auf 1900 °C wurden wieder 83,4 kWh Nutzwärme benötigt. Der kleinere Skulldiegel mit 20 Liter Fassungsvermögen weist bei 1900 °C einen Energieverlust von 90 kW bzw. 2160 kWh/d auf, gegenüber einem Energieverlust von 153 kW bzw. 3672 des 100 Litertiegels bei 1700 °C. Der Energieverbrauch bei 1900 °C beträgt in einem 20 Liter Skulldiegel nur 83,4 kWh + 2160 kWh = 2243 kWh oder 2,24 kWh/kg.

Durch die Temperaturerhöhung und dem damit möglichen Einsatz des 20 Litertiegels wurde eine Verminderung des

Energieverbrauchs/kg um den Faktor 3,67 kWh/kg / 2,24 kWh/kg = 1,64 erreicht.

Die geringere Energieeinsparung bei einem konstanten Schmelzvolumen ist auf den größeren Flächenfaktor F_0 (Verhältnis Wandfläche zu Schmelzvolumen) bei kleineren Tiegeln zurück zu führen. In der Fig. 6 ist der Flächenfaktor F_0 gegen das Schmelzvolumen aufgetragen.

Wird anstelle eines 100 Liter Skulltiegels bei 1700 °C ein 20 Liter Skulltiegel bei 1900 °C eingesetzt, dann erniedrigt sich der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} mindestens um den Faktor 1,5.

15

Beispiel 2: Versuch zur Ermittlung von T_{eff} :

Wie bereits oben erläutert, durchläuft der Energieverbrauch E_{tot} , d.h. die Summe aus Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v durch die Wände und den Boden und der Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N zum Aufheizen der Schmelze, bei T_{eff} ein Minimum, sofern der Durchsatz an die erforderliche Verweilzeit t angepasst wird.

25

Für einen 700 Liter Skulltiegel wird für die Läuterung die Temperatur T_{eff} abgeschätzt.

Die Berechnung des Energieverlustes durch die Wände und den Boden in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgt mit Hilfe des in Fig. 5 dargestellten Diagramms.

Die Abschätzung der benötigten Aufenthaltszeit der Schmelze im Schmelzgefäß bzw. des Anstieges des Durchsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur kann in erster Näherung über die Zunahme des Blasenauftriebs erfolgen. Die Geschwindigkeit des Blasenauftriebs v berechnet sich nach der Formel:

$$v = 2/9 * \rho * g * r^2 * 1/\eta$$

(v = Blasenauftriebsgeschwindigkeit; ρ = Dichte der Glasschmelze; g = Gravitationskonstante; r = Radius der Blasen; η = Viskosität der Glasschmelze;)

Die Dichte der Schmelze und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Schmelze können experimentell bestimmt bzw. mit Hilfe der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung extrapoliert werden.

Bei dieser Abschätzung sind die Beschleunigung des Blasenauftriebes durch die erhöhte Konvektion bei hohen Temperaturen oder die Veränderung des Redox-Gleichgewichts bei einer Redox-Läuterung nicht berücksichtigt.

Die Temperaturabhängigkeit des Energieverlusts pro Gewichtseinheit E_v berechnet sich aus der Temperaturabhängigkeit des Wärmeverlustes und der Temperaturabhängigkeit der benötigten Aufenthaltszeit der Schmelze im Schmelzvolumen.

Die Temperaturabhängigkeit der Nutzenergie pro Gewichtseinheit E_N wird mit 0,42 Wh/(kg*K) eingesetzt.

Fig. 7 zeigt den Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v durch die Wände des Schmelzagggregats und die zusätzliche Nutzwärme pro Gewichtseinheit E_N als Funktion der Schmelztemperatur. Die Gewichtseinheit ist hier zweckmäßigerweise in Tonnen und

die Energie in Kilowattstunden angegeben. Bei etwa 1950°C ist der Energieverlust pro Gewichtseinheit etwa genau so groß wie die Nutzwärme pro Gewichtseinheit zur Erhöhung der Schmelzenergie. Der gesamte Energieverbrauch pro Gewichtseinheit E_{tot} des Schmelzguts durchläuft bei 2100°C , beziehungsweise 2373°K ein Minimum.

Die in Fig. 7 graphisch dargestellten Werte sind nochmals in nachstehender Tabelle aufgelistet:

10

Tabelle 1

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Energieverlust [kWh]	Durchsatz [t/d]	Energieverlust [kWh/t]	Nutzwärme [kWh/t]	Energieverbrauch [kWh/t]
1500	3600	3	1200	0	1200
1600	7650	9	864	42	906
1700	11520	20	524	84	608
1900	19440	86	240	168	408
2100	27480	280	98	252	350
2300	35520	740	48	336	384

Aus der Tabelle 1 geht ebenfalls hervor, dass das Minimum des Energieverbrauchs in diesem Beispiel bei etwa 2100°C , beziehungsweise 2377°K liegt. Diese Temperatur entspricht T_{eff} .

Der Energieverlust/t bzw. der Energieverlust pro Gewichtseinheit E_v erreicht bei diesem Beispiel bei etwa 1950°C die gleiche Größe wie die zusätzliche Nutzenergie/t bzw. die Nutzenergie pro Gewichtseinheit E_N zum Aufheizen der

Schmelze von 1500°C (T_{kon}) bis auf 1950°C . Bei 1950°C ist $E_v = E_N$.

Gelingt es durch Zusatzmaßnahmen, den relativen Durchsatz zum Beispiel um den Faktor zwei zusätzlich zur Temperaturerhöhung zu steigern, dann wird die Temperatur T_{eff} bereits bei einer niedrigeren Schmelztemperatur von etwa 1900°C erreicht, wie dies aus der Fig. 8 hervorgeht. Maßnahmen, mit welchen der Durchsatz beim Läutervorgang entsprechend gesteigert werden kann, wurden bereits oben beschrieben.

Beispiel 3: Einschmelzen bei konstantem Schmelzvolumen

Analog der Läuterung kann auch beim Einschmelzen von Gemenge die Aufenthaltszeit der Schmelze im Schmelzaggregate mit steigender Temperatur deutlich verringert und damit der Durchsatz erhöht werden.

Auch beim Einschmelzen von Gemenge kann T_{eff} über die Aufenthaltszeit t der Glasschmelze im Schmelzaggregate bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verweilzeit t ist in Fig. 9 der \ln der Reaktionsrate k für die Auflösung von SiO_2 gegen $1/T \cdot 1000$ (in Grad Kelvin, $^{\circ}\text{K}$) der Schmelze aufgetragen. Aus der Figur 9 lässt sich die Aktivierungsenergie für das Aufschmelzen des Gemenges abschätzen, da das SiO_2 sich von den Gemengebestandteilen des Schmelzguts mit am langsamsten auflöst. Aus Fig. 9 geht hervor, dass sich die Geschwindigkeit der Auflösung des Gemenges exponentiell mit der Temperatur erhöht. Die Aufschmelzgeschwindigkeit von SiO_2 nimmt pro 100 K um etwa

einen Faktor 3 zu. Diese Werte wurden an einem Glas zur Herstellung von Ampullen für die Pharmaindustrie gemessen.

Auch beim Einschmelzen kann T_{eff} zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden durch zusätzliche Maßnahmen zur Erhöhung des Durchsatzes.

Experimente zeigten, dass ab einer Temperatur, bei der die Viskosität der Schmelze $< 10^3$ dPas, vorzugsweise $< 10^2$ dPas ist und die Temperaturdifferenz zwischen der Schmelze an der gekühlten Wand und der Schmelze im Innern der Schmelze > 150 K vorzugsweise > 250 K beträgt, die Einschmelzgeschwindigkeit in dem Schmelzaggregat sprunghaft ansteigt.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass bei einer Viskosität der Glasschmelze von $< 10^3$, vorzugsweise $< 10^2$ dPas durch die erhöhte Konvektion und die stärkeren Scherkräfte die Einschmelzgeschwindigkeit zusätzlich zu der Temperatur bedingten, höheren Einschmelzgeschwindigkeit um den Faktor 1,5 bis 5 erhöht wird.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass durch das Durchmischen der Schmelze mit einem Rührer oder durch Bubbling die Einschmelzgeschwindigkeit, ähnlich wie durch die Konvektion, um den Faktor 1,5 bis 5 erhöht werden kann. Im Gegensatz zur Konvektion gibt es bei der Durchmischung mit Rührer oder Bubbling keine Schwellentemperatur beziehungsweise Schwellenviskosität.

Die Erhöhung der Einschmelzgeschwindigkeit durch den Einsatz von Pellets statt Pulver liegt bei einem Faktor von 1,5 bis etwa 6 je nach Gemenge. Es hat sich gezeigt, dass das

Einröhren von Pellets zu einem schnelleren Aufschmelzen des Gemenges führt, als das Einröhren von pulverförmigem Gemenge. Pulverförmiges Gemenge lässt sich nur schwer rasch in die Schmelze einröhren. Es wurde festgestellt, dass Gemenge in 5 Form von Pellets am schnellsten in die Schmelze eingebracht und eingerührt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schmelzen anorganischer Materialien,

5 Gläser und/oder Glaskeramiken in einem Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden, bei welchem dem Schmelzaggregate Schmelzgut zugeführt und durch Zuführung von Heizenergie erhitzt wird dadurch gekennzeichnet, dass

- die Temperatur T_{eff} bestimmt wird, bei der der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts bei angepasstem Durchsatz minimal ist,
- 10 - die Temperatur der Schmelze in dem Schmelzaggregate so gewählt ist, dass sie in einem Bereich von $T_{eff} - 20\%$ bis $T_{eff} + 20\%$ liegt und
- der Durchsatz so gewählt wird, dass er an die erforderliche 15 Verweilzeit angepasst ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur T_{eff} gegeben ist durch

$$\left. \frac{dE_{tot}}{dT} = 0 = \frac{dE_N}{dT} + \frac{dE_v}{dT} \right|_{T=T_{eff}},$$

wobei die E_N die Nutzwärme pro Gewichtseinheit Schmelzgut und E_v den Energieverlust pro Gewichtseinheit Schmelzgut bezeichnen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ableitung der Nutzwärme pro Gewichtseinheit Schmelzgut nach der Temperatur gegeben ist durch $dE_N/dT = c_p$, wobei c_p die spezifische Wärmekapazität der Schmelze bezeichnet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die Ableitung des Energieverlusts pro Gewichtseinheit
Schmelzgut, E_v nach der Temperatur gegeben ist durch
 $dE_v/dT = k F_0 1/\rho \tau_0 e^{+E/T} + k T F_0 1/\rho \tau_0 (-E/T^2) e^{+E/T}$, wobei
5 k den gesamten Wärmedurchgang durch die Wände des
Schmelzaggregats, $F_0 = F / V$ das Oberflächen- zu Volumen-
Verhältnis der Schmelze, ρ die Dichte, τ_0 die erforderliche
Verweilzeit bei einer Referenztemperatur T_0 , und E eine
Konstante, die einer charakteristischen
10 Aktivierungstemperatur entspricht, bezeichnen.

15 5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß der Schmelze Wärmeenergie direkt
zugeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die
Schmelze im Schmelzaggreat zusätzlich durchmischt wird.

20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die
Schmelze mit einem Rührer und/oder durch Bubbling
durchgerührt wird.

25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch
gekennzeichnet, daß eine Konvektionsströmung in der
Schmelze angeregt wird.

30 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
eine Konvektionsströmung durch Einstellen einer Viskosität
von $< 10^3$ dPas, vorzugsweise von $< 10^2$ dPas und einer
Temperaturdifferenz der Schmelze der Schmelze zwischen
einem inneren und einem äußeren Bereich der Schmelze von $>$
150 K vorzugsweise > 250 K erzeugt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
daß Schmelzgut in Form von Gemenge zugeführt wird, welches
auf die Oberfläche der Schmelze aufgelegt wird.

5

11. Verfahren nach Anspruch 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
daß Schmelzgut in Form von Gemenge in die Schmelze
eingerührt wird.

10 12. Verfahren nach Anspruch 5 bis 12, dadurch
gekennzeichnet, daß Gemenge in Form von Pellets zugegeben
wird.

15 13. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
Schmelzgut geläutert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß
eine Konvektionsströmung in der Schmelze angeregt wird.

20 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß
eine Konvektionsströmung durch Einstellen einer Viskosität
von $< 10^3$ dPas, vorzugsweise von $< 10^2$ dPas und einer
Temperaturdifferenz der Schmelze der Schmelze zwischen
einem inneren und einem äußeren Bereich der Schmelze von $>$
25 150 K vorzugsweise > 250 K erzeugt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 13 bis 15, dadurch
gekennzeichnet, daß von einer Seite eines Tiegels an der
Schmelzbadoberfläche in den Tiegel geschmolzenes Schmelzgut
30 eingeführt und auf einer gegenüberliegenden Seite an der
Schmelzbadoberfläche wieder abgeführt wird.

17. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzgut unter Einsatz von Hochtemperaturläutermittel geläutert wird.
- 5 18. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze kontinuierlich Schmelzgut zugeführt und entnommen wird.
- 10 19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} für das Einschmelzen von Gemenge bestimmt wird.
- 15 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} für eine Schmelze bestimmt wird, die zusätzlich durchmischt wird.
- 20 21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} bestimmt wird für eine Schmelze, die eine Viskosität von $< 10^3$ dPas, vorzugsweise von $< 10^2$ dPas aufweist und die in einem Aggregat geschmolzen wird, bei dem eine Temperaturdifferenz in der Schmelze zwischen dem inneren und dem äußeren Bereich der Schmelze von > 150 K vorzugsweise > 250 K besteht.
- 25 22. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 und 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} für das Läutern der Schmelze bestimmt wird.
- 30 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} bestimmt wird für eine Schmelze, die eine Viskosität von $< 10^3$ dPas, vorzugsweise von $< 10^2$ dPas aufweist und die in einem Aggregat geschmolzen wird, bei dem eine Temperaturdifferenz in der Schmelze zwischen dem

inneren und dem äußeren Bereich der Schmelze von > 150 K vorzugsweise > 250 K besteht.

24. Verfahren nach Anspruch 22 und 23, dadurch

5 gekennzeichnet, dass die Temperatur T_{eff} bestimmt wird für eine Schmelze, bei der von einer Seite eines Tiegels an der Schmelzbadoberfläche geschmolzenes Schmelzgut in den Tiegel eingeführt und auf der gegenüberliegenden Seite an der Schmelzbadoberfläche wieder abgeführt wird.

10

25. Verfahren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze Wärmeenergie direkt zugeführt wird.

15

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze Wärmeenergie durch direkte konduktive Beheizung zugeführt wird.

20

27. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze Wärmeenergie durch direkte induktive Beheizung zugeführt wird.

25

28. Verfahren nach Anspruch 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Bereich der Schmelze auf mehr als 1700° C erhitzt wird.

29. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zumindest eines Bereiches der Schmelze kleiner oder gleich einer Temperatur gewählt wird, bei welcher die Nutzwärme und der Energieverlust pro Gewichtseinheit des Schmelzguts gleich groß sind.

30. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß das Anpassen des relativen
Durchsatz von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit
in der Schmelze das Anpassen des absoluten
Mengendurchsatzes umfaßt.

5

31. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß das Anpassen des relativen Durchsatz
von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit in der
10 Schmelze das Anpassen des Schmelzenvolumens oder der
Abmessungen des Aggregats umfaßt.

15

32. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
die erforderliche Verweilzeit die Einschmelzzeit umfaßt.

33. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
die erforderliche Verweilzeit die Läuterzeit umfaßt.

20

34. Vorrichtung zum Schmelzen anorganischer Materialien,
Gläsern und Glaskeramiken, zur Durchführung eines
Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 33, welche
-ein Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden,
-eine Einrichtung zur Zuführung von Schmelzgut, und
-eine Einrichtung zur direkten Beheizung einer Schmelze
25 umfaßt,
gekennzeichnet durch
-eine Einrichtung zur Einstellung einer Temperatur, die
zumindest $T_{eff} - 20\%$ bis $T_{eff} + 20\%$ in zumindest einem
Bereich der Schmelze beträgt, wobei die Temperatur
30 T_{eff} gegeben ist durch die Temperatur, bei welcher der
Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts bei an
die bei gegebener Temperatur erforderliche Verweilzeit
angepaßtem Durchsatz minimal ist, sowie

-eine Einrichtung zur Anpassung des relativen Durchsatzes von Schmelzgut an die erforderliche Verweilzeit in der Schmelze.

5 35. Vorrichtung gemäß Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden einen Skulltiegel umfaßt.

10 36. Vorrichtung gemäß Anspruch 34 oder 35, gekennzeichnet durch einen Rührer zum Durchrühren der Schmelze.

15 37. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 36, gekennzeichnet durch zumindest eine Düse zur Einleitung von Bubbling-Gas.

20 38. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur direkten Beheizung der Schmelze eine Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze umfaßt.

25 39. Vorrichtung gemäß Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze gekühlte Elektroden umfaßt.

40. Vorrichtung gemäß Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden in Aussparungen der gekühlten Wände des Aggregats eingesetzt sind.

41. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur direkten Beheizung der Schmelze eine Einrichtung zur induktiven Beheizung der Schmelze umfaßt.

42. Vorrichtung gemäß Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet,
daß die Einrichtung zur konduktiven Beheizung der Schmelze
zumindest eine Induktionsspule umfaßt.

5 43. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 42,
gekennzeichnet durch eine Einrichtung zur kontinuierlichen
Zuführung von Schmelzgut.

10 44. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 43,
gekennzeichnet durch eine Einrichtung zur kontinuierlichen
Entnahme von Schmelzgut.

15 45. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 34 bis 44, dadurch
gekennzeichnet, daß die gekühlten Wände eine
wärmestrahlungsreflektierende Oberfläche aufweisen.

46. Glas herstellbar mit einem Verfahren gemäß einem der
Ansprüche von 1 bis 33.

20 47. Glas nach Anspruch 46 vorzugsweise hergestellt nach
einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 33
dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Sn^{2+} zu Sn_T
einen Wert von größer als 0.25, bevorzugt größer als 0.35,
besonders bevorzugt größer als 0.45 aufweist.

25 48. Glasprodukt herstellbar mit einem Verfahren gemäß einem
der Ansprüche von 1 bis 33.

30 49. Glasprodukt nach Anspruch 48, vorzugsweise hergestellt
nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche von 1 bis 33
dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Sn^{2+} zu Sn_T
einen Wert von größer als 0.25, bevorzugt größer als 0.35,
besonders bevorzugt größer als 0.45 aufweist.

Zusammenfassung:

Um den Energiebedarf beim Schmelzen in einem Aggregaten mit gekühlten Wänden herzusetzen, sieht die Erfindung

- 5 ein Verfahren zum Schmelzen anorganischer Materialien, vorzugsweise von Gläsern und Glaskeramiken in einem Schmelzaggregate mit gekühlten Wänden vor, bei welchem
 - die Temperatur zumindest eines Bereiches der Schmelze so gewählt wird, dass sie in einem Bereich von $T_{eff} - 20\%$ bis
- 10 $T_{eff} + 20\%$ liegt, wobei
 - die Temperatur T_{eff} gegeben ist durch die Temperatur, bei welcher der Energieverbrauch pro Gewichtseinheit des Schmelzguts minimal ist, und wobei der Durchsatz so gewählt wird, daß er an die erforderliche Verweilzeit angepaßt ist.

Fig. 1A

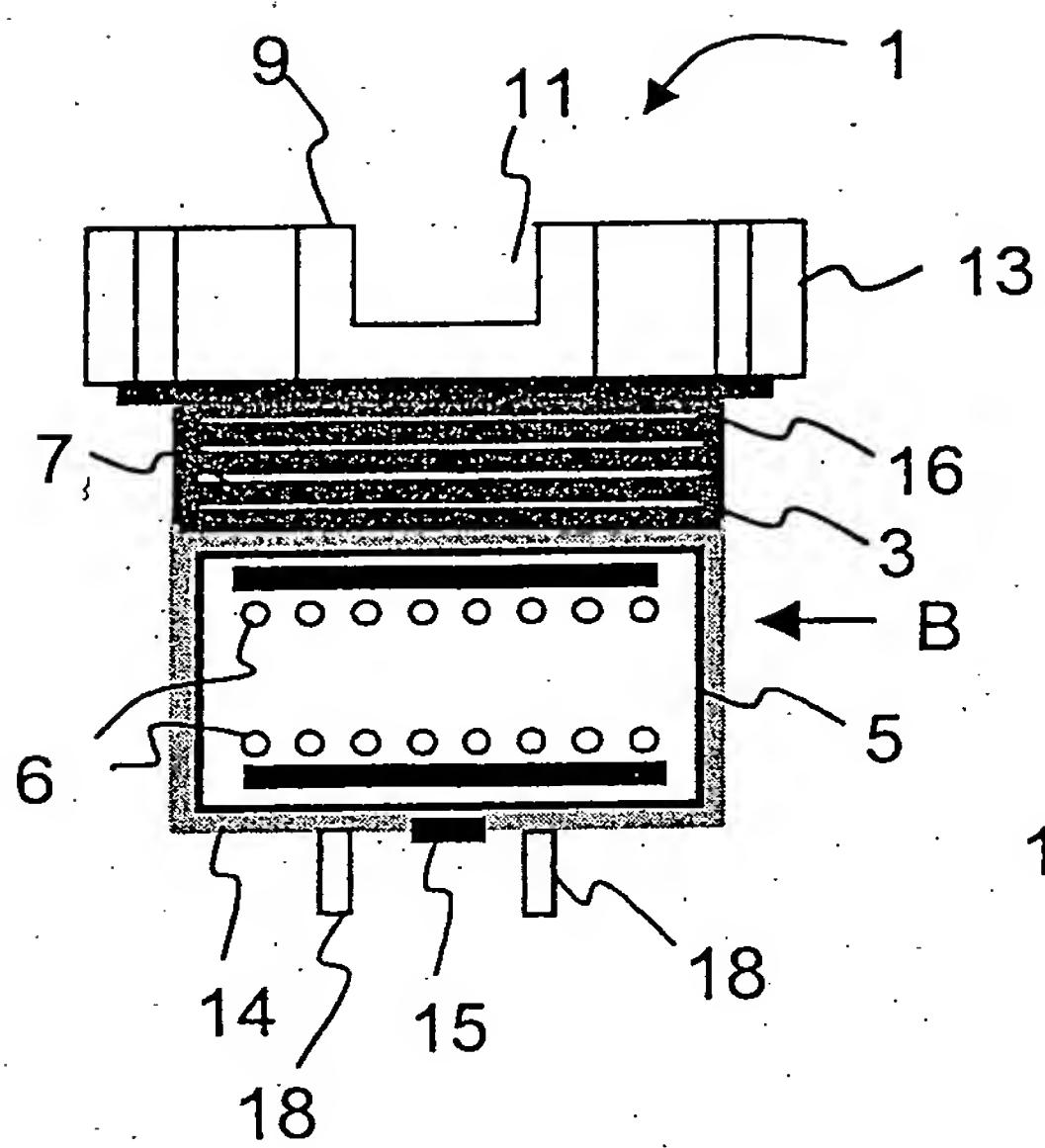


Fig. 1B

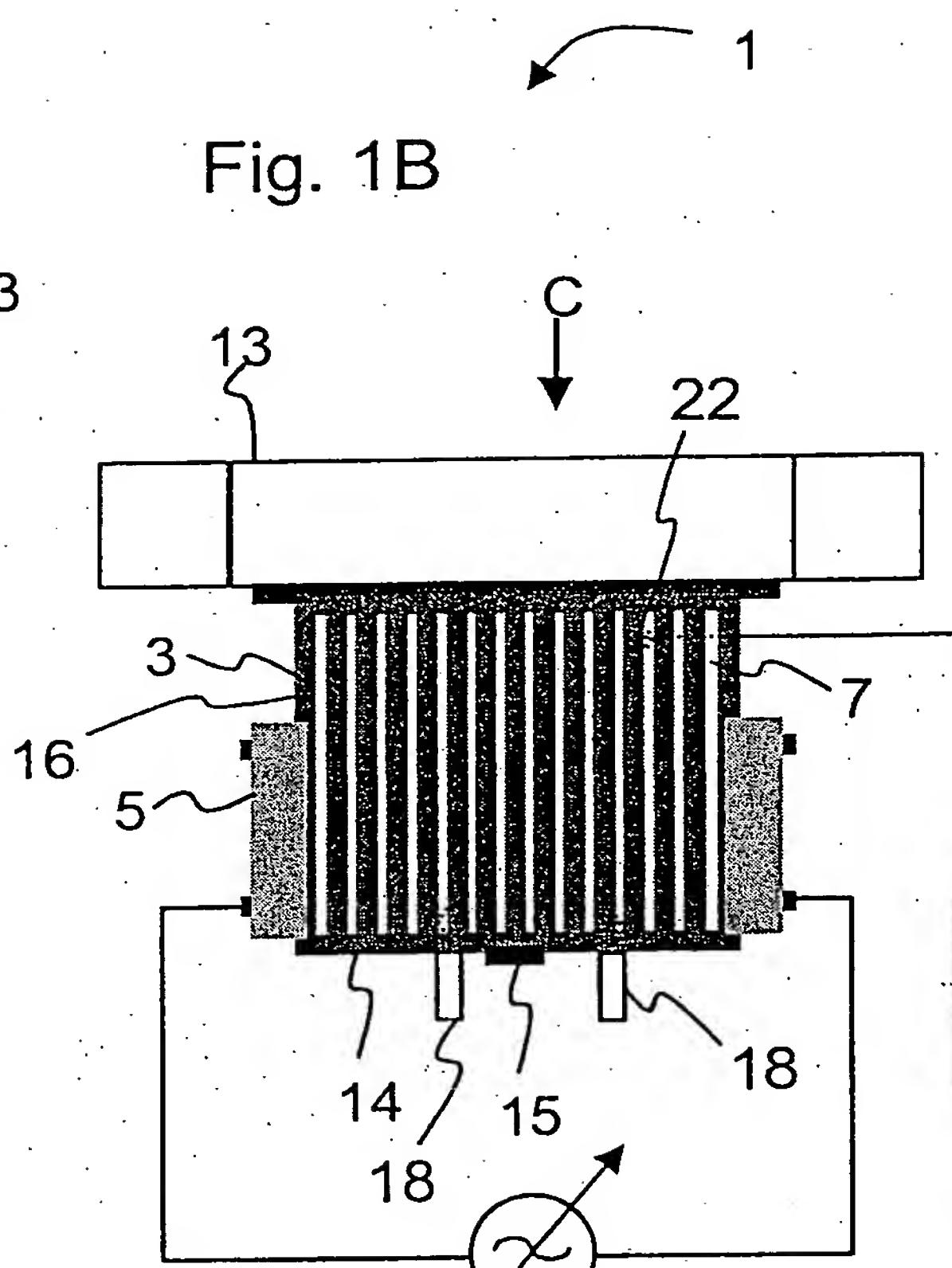
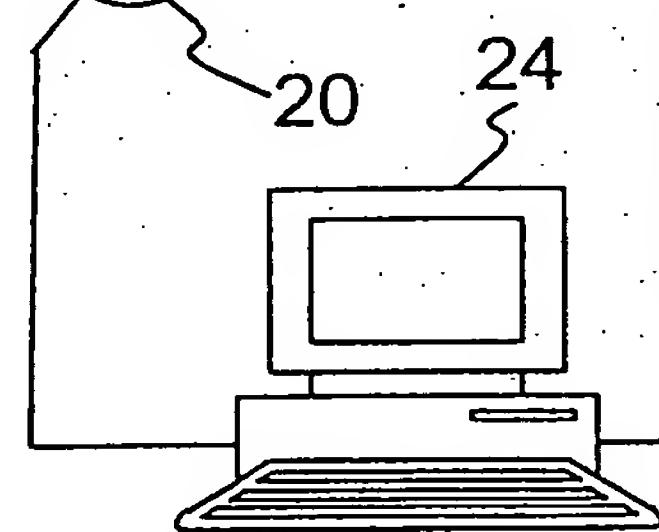
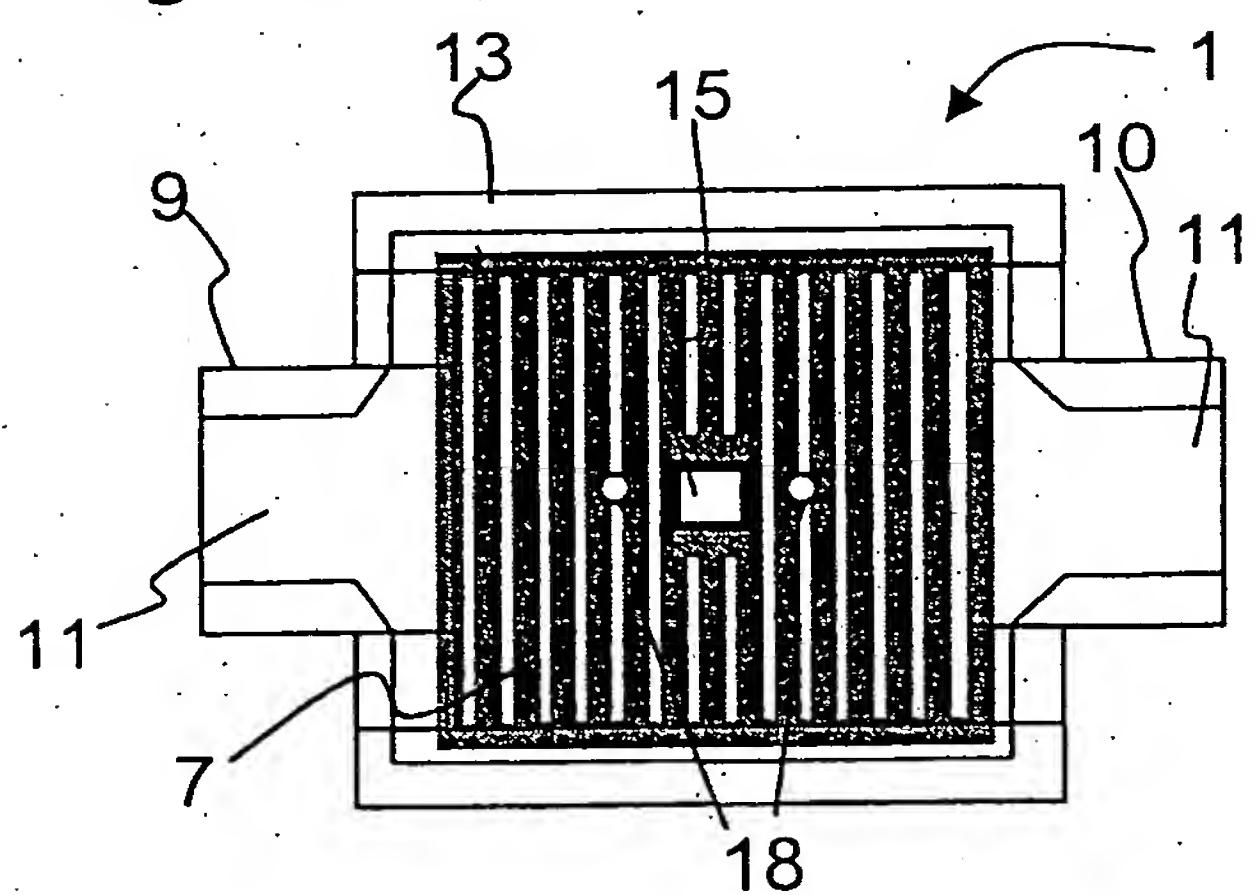


Fig. 1C



69

Fig. 2

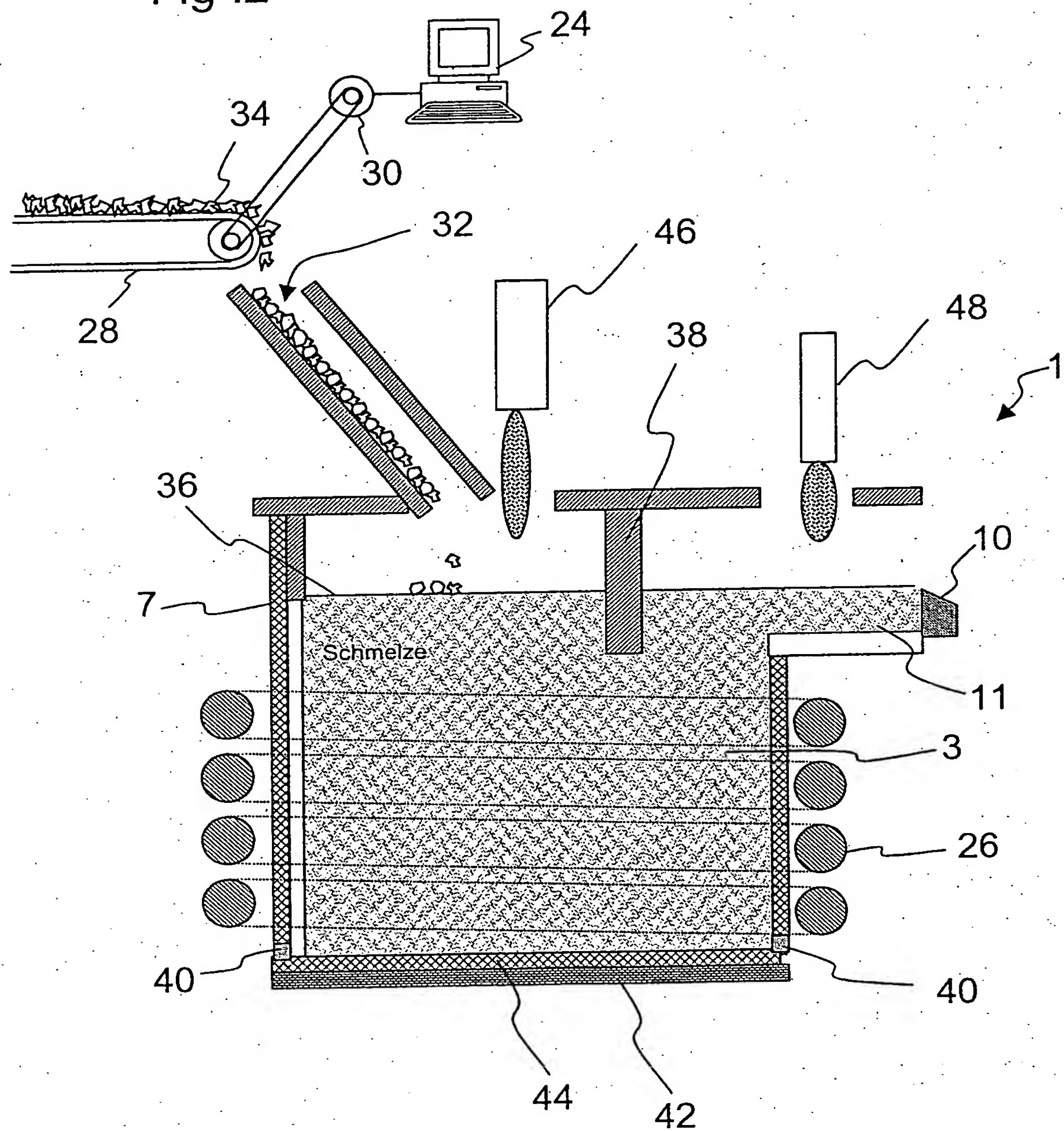


Fig. 3

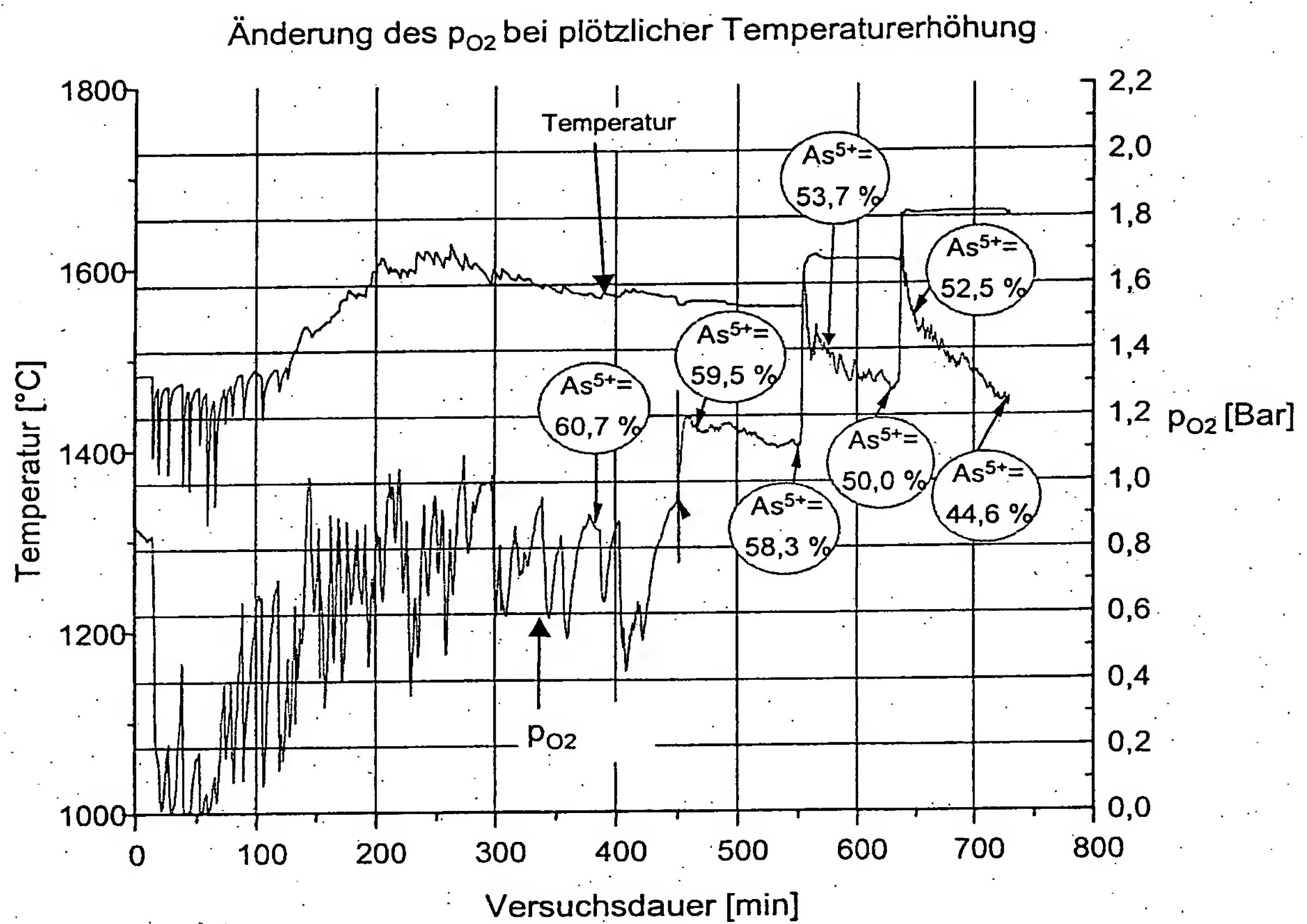


Fig. 4

**Wärmestrom in Abhängigkeit von der
Temperatur**

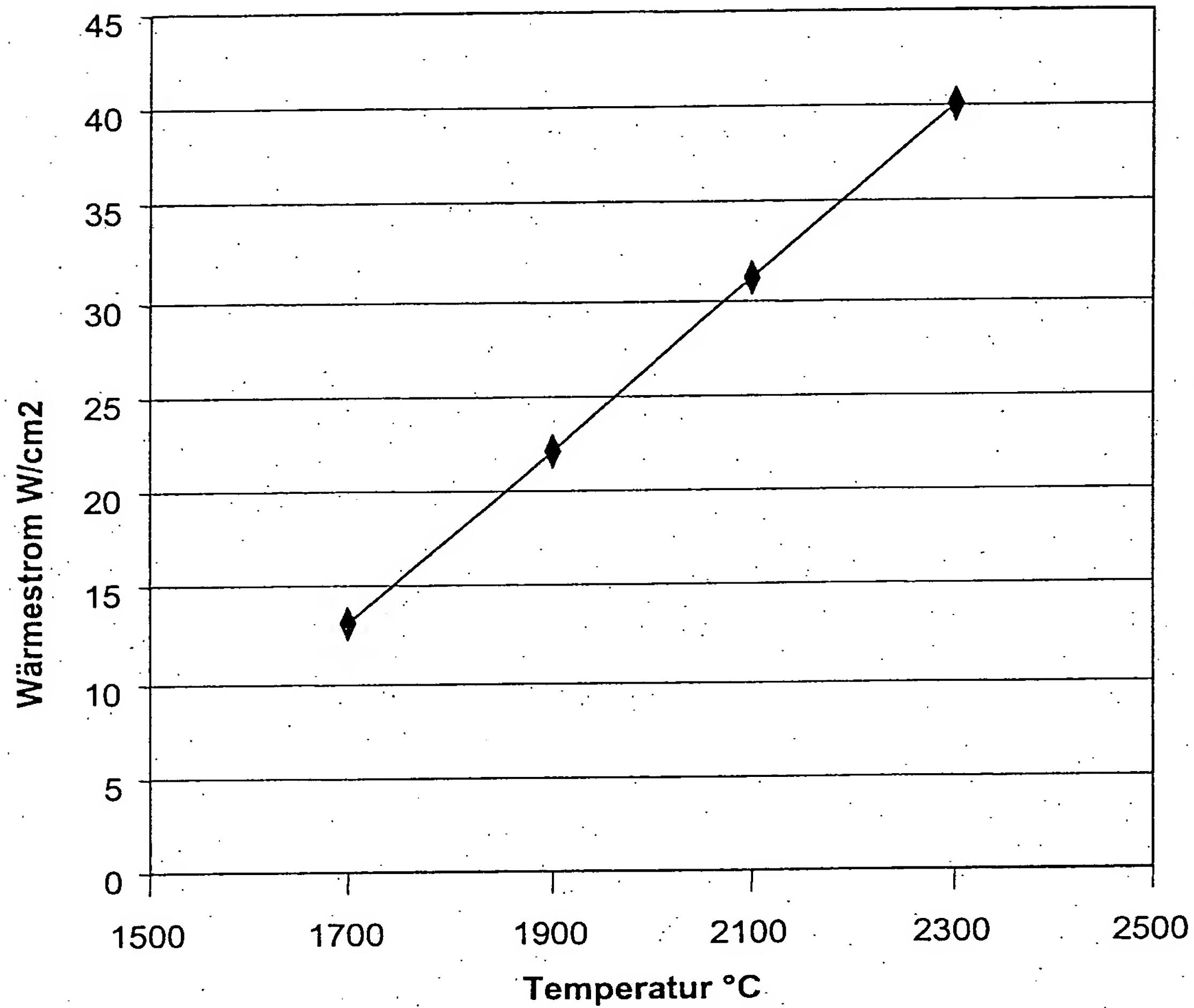


Fig. 5

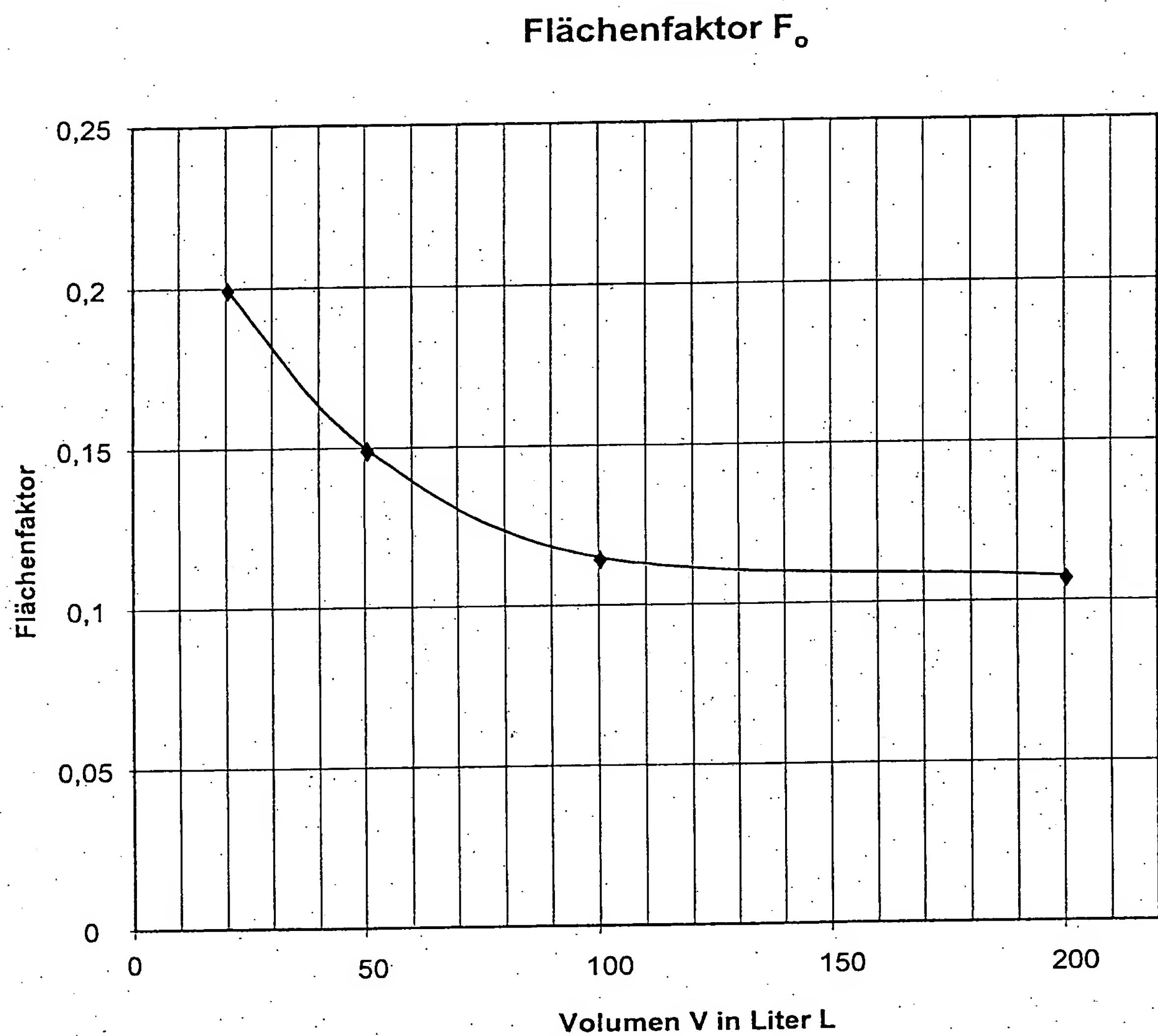


Fig. 6

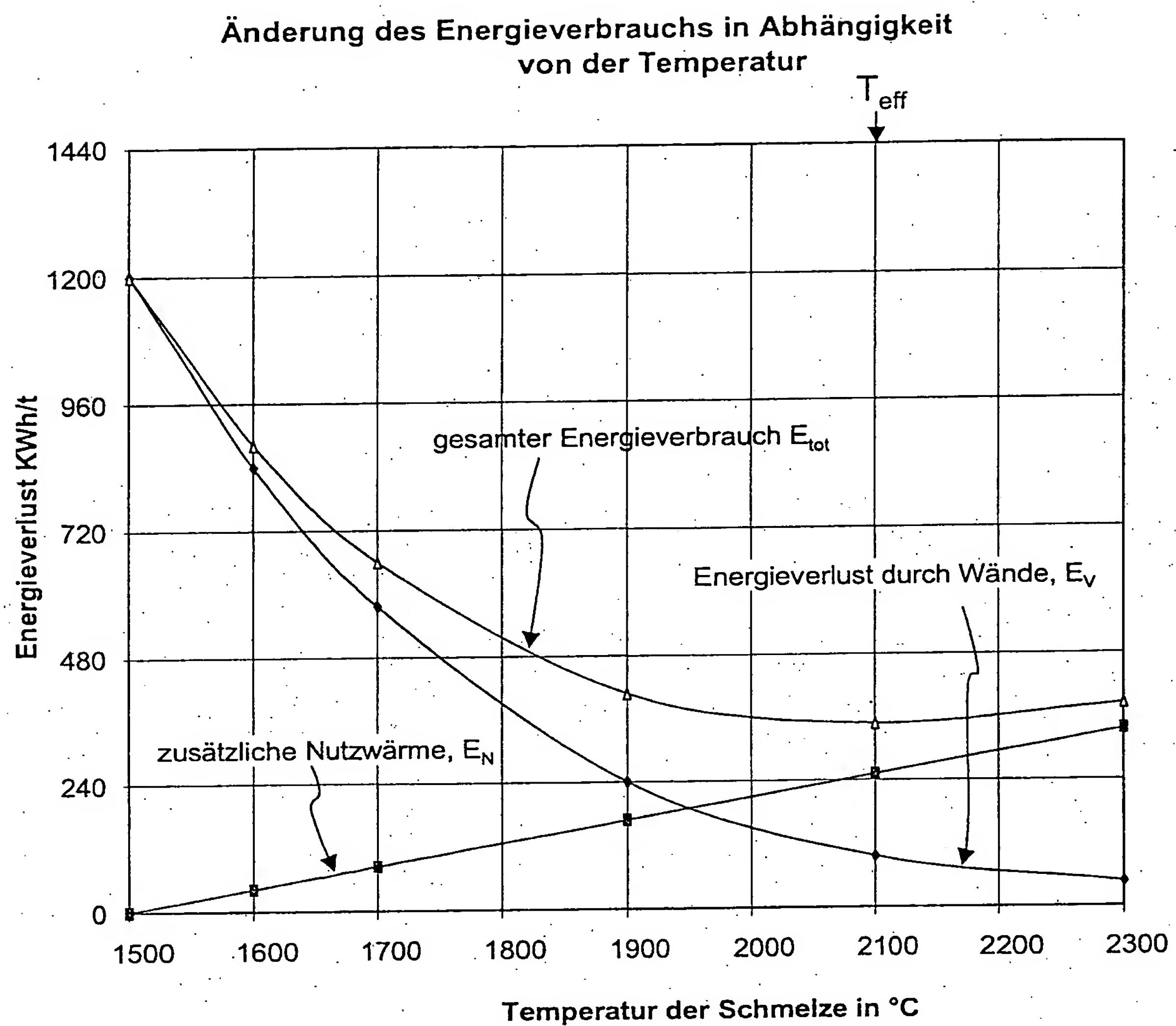
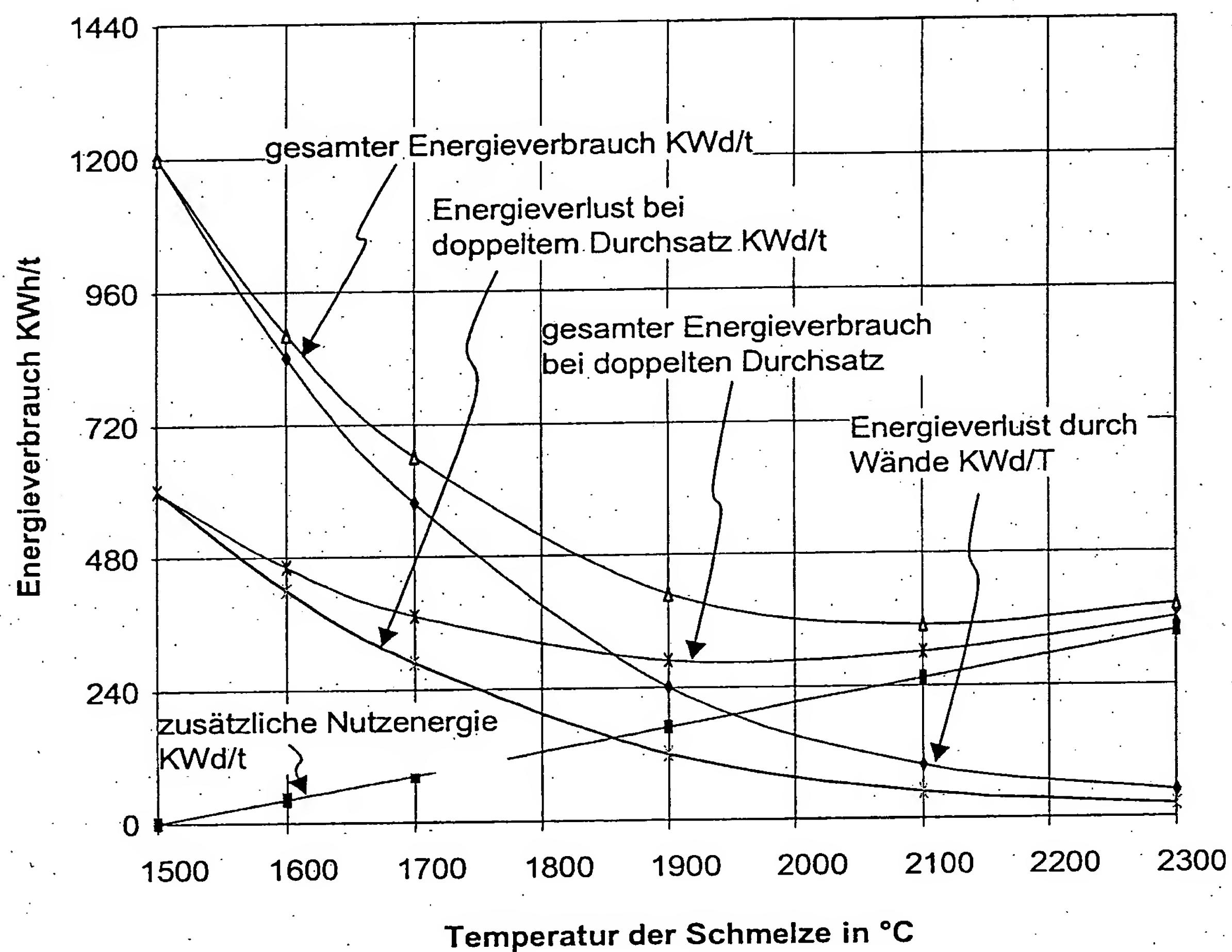


Fig. 7

Energieverbrauch in Abhängigkeit von Durchsatz und Temperatur



10/552103

02SGL0226WOP

75

Fig. 8

